Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
A.O

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Patrice HOULLE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES D'ALLIAGE Fe - Ni

Soutenue le 18 JANVIER 1974

MM.	P. DUHAMEL,	Professeur	Président
	C. CAULLET,	Professeur	Rapporteur
	M. LENGLET,	Maître de Conférences	Examinateur
	L. GANDON,	Directeur du centre de Recherche de la société "Le Nickel"	Membre invité

Nº D'ORDRE au C.N.R.S.
A.O

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Patrice HOULLE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DEPOTS ELECTROLYTIQUES D'ALLIAGE Fe - Ni

Soutenue le 18 JANVIER 1974

MM.	P. DUHAMEL ,	Professeur	Président
	C. CAULLET ,	Professeur	Rapporteur
	M. LENGLET ,	Maître de Conférences	Examinateur
	L. GANDON ,	Directeur du centre de Recherche de la société "Le Nickel"	Membre invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MES PARENTS

Je remercie Monsieur DARRIGO de m'avoir permis de réaliser ce travail dans les laboratoires de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur DUHAMEL d'avoir accepté la présidence de la commission.

J'exprime à Monsieur le Professeur CAULLET qui a dirigé cette étude, ma reconnaissance pour la sollicitude dont il a fait preuve à mon égard.

Je remercie également Monsieur LENGLET, maître de Conférences, de l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de faire partie de mon jury.

Je sais gré à la Société Le Nickel de m'avoir donné les moyens tant financiers que techniques d'accomplir ce travail.

Que Messieurs GANDON, BOZEC, BLANQUET, qui ont été à la source de cette thèse et l'ont suivi attentivement pendant son élaboration, trouvent ici l'expression de mon dévouement.

Je remercie enfin tous ceux, chercheurs et personnel de laboratoires, qui de près ou de loin, m'ont assisté au cours de la réalisation de ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544711_0033

S O M M A I R E

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I

Techniques expérimentales employées pour l'étude des dépôts d'alliage Fe/Ni

1 - Introduction 4

2 - Appareillage 5

2-1 Description de la cellule d'électrolyse et du circuit de l'électrolyte 6

2-1-1 Cellule d'électrolyse

2-1-2 Circuit de l'électrolyte

2-2 Appareillage électronique 12

3 - Déroulement des manipulations 12

3-1 Préparation de l'électrolyte et de la cathode 13

3-1-1 Electrolyte

3-1-2 Traitement de la cathode

3-2 Electrolyse 15

3-3 Traitement du dépôt analyse 16

3-3-1 Traitement du dépôt

3-3-2 Analyse

3-3-3 Exploitation des résultats

4 - Conclusion 19

CHAPITRE II

Etude des dépôts d'alliage Fe-Ni
réalisés à partir de bains simples

1 - Introduction 21

2 - Influence des paramètres chimiques 22

2-1 Concentration en $[Ni^{2+}]$ et $[Fe^{2+}]$

2-1-1 Influence du rapport $[Ni^{2+}] / [Fe^{2+}]$

2-1-2 Influence de la concentration
totale en ions métalliques

2-2 Influence du pH 32

2-3 Acide borique 36

2-4 Conclusion 39

3 - Etude des paramètres physiques 35

3-1 Température 39

3-1-1 1ère étude

3-1-2 2ème étude

3-1-3 Conclusion

3-2 Potentiel densité de courant 46

3-2-1 Etude de j=f(E) ; choix d'un potentiel

3-2-2 Influence sur la composition de l'alliage

3-2-3 Evolution des densités de courant

4 - Conclusion 53

CHAPITRE III

Etude des dépôts d'alliage Fe-Ni réalisés en milieu chlorure

1 - Influence de $[Cl^-]$ 57

2 - Etude des électrolytes concentrés en Chlorure 60

2-1 Influence de $[Ni]_o$ / $[Fe]_o$ 60

2-2 Influence de la température 64

3 - Conclusion 67

CHAPITRE IV

Etude des dépôts d'alliage Fe-Ni réalisés en présence d'adjuvants

1 - Introduction 68

2 - Influence des adjuvants 69

3 - Etude des bains contenant de la thiourée 72

3-1 Influence de la concentration en thiourée 72

3-2 Influence de la température 74

3-3 Influence de $[Ni^{2+}]$ / $[Fe^{2+}]$ 78

3-4 Influence du pH 83

3-5 Conclusion 85

4 - Conditions stationnaires 86

Annexe I : Micrographies 92

Annexe II : Rayons X 95

BIBLIOGRAPHIE 98

I N T R O D U C T I O N

C'est en 1871, que fut déposé le premier brevet concernant le dépôt, par voie électrochimique, d'alliages Fe-Ni (1).

De 1900 à 1930, les alliages obtenus de cette façon ont fait l'objet de nombreuses études, car on pensait généralement que les tensions internes des dépôts de Nickel, ainsi que les piqures étaient dûes à la présence de fer ayant pour origine les anodes insolubles (2) (3).

Parmi ces études, il ne faut pas omettre de citer celles de GLASSTONE qui le premier s'est intéressé aux propriétés magnétiques particulières des alliages ferro-nickel électrolytiques.

Ce n'est qu'à partir de 1930 que sont apparues les études systématiques de l'influence de la composition de l'électrolyte et des conditions d'électrolyse sur les caractéristiques physiques et chimiques des alliages obtenus.

On peut citer parmi les nombreux auteurs MARSCHAK, STEPANON (9, 10, 11, 12), RAUB et WALTER (13, 14, 15).

Le développement considérable des ordinateurs est à l'origine de toutes les recherches réalisées au cours des années 1950-1960 ; parmi lesquelles, celles de AOTANI (16, 17, 18, 19, 20, 21), KOROVIN (22, 23), SYSOEVA (24, 25, 26), WOLF (27, 28, 29, 30) ; En effet les "permalloys" de composition

17-83* possèdent des propriétés magnétiques particulières et sont utilisés en couche mince pour les mémoires.

Comme le signale Abner BRENNER (31) la mise au point d'appareillages ayant la possibilité de réguler les potentiels, a permis le développement d'une nouvelle méthode d'électrolyse : la méthode potentiostatique. Elle consiste à déposer des alliages à un potentiel constant que l'on mesure par rapport à une électrode de référence.

C'est en employant cette méthode que nous avons réalisé ce travail qui nous a été proposé conjointement par la Société Le Nickel et Monsieur le Professeur CAULLET.

Notre but était de déterminer les conditions optimales de stabilité au cours de la réalisation de dépôt 48-52* c'est à dire celles entrainant les plus petites variations de composition pour de légères modifications de paramètres initiaux, tant physiques que chimiques.

* Le premier nombre est le pourcentage de nickel, le second celui du fer. Ex : 48-52 = 48% de Ni, 52% de fer.

Dans cette optique, nous avons donc étudié l'influence de tous les paramètres concernant l'électrolyse.

Ils sont de deux types : les paramètres physiques et les paramètres chimiques.

- paramètres physiques :
  - température
  - potentiel de la cathode
- paramètres chimiques :
  - concentrations en ions métalliques
  - rapport $\left[Ni^{2+}\right]$ / $\left[Fe^{2+}\right]$
  - concentration en acide borique
  - concentration en chlorure
  - pH
  - Influence des adjuvants.

Au total ce travail comprendra 4 chapitres :

- Techniques expérimentales
- Etude des dépôts d'alliage Fe/Ni réalisés à partir de bains simples
- Etude des dépôts d'alliage Fe/Ni réalisés en milieu chlorure
- Etude de l'influence de quelques adjuvants et plus particulièrement de la thiourée.

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES EMPLOYEES POUR L'ETUDE DES DEPOTS D'ALLIAGE Fe/Ni

1 - INTRODUCTION

Nous avons choisi de déposer les alliages Fe/Ni à partir d'un mélange de chlorures de ces deux éléments. En effet l'électrolyse de chlorure se fait toujours avec un excellent rendement (de l'ordre de 90 à 100%). D'autres sels sont utilisables tels les sulfates (20) (27) ou parmi les sels complexes les sulfamates, les pyrophosphates ...(32)

Les sels ferriques ne sont pas souhaitables car ils entrainent de trop faibles rendements faradaïques. Afin d'éviter l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques par l'oxygène de l'air, nous avons introduit de l'acide ascorbique dans l'électrolyte.

D'autre part, nous nous sommes inspirés des bains de WATTS (33) couramment utilisés dans l'industrie lors de l'électrolyse du nickel, et nous avons fixé le pH de l'électrolyte par l'acide borique. Toutefois on ne peut attribuer

à l'acide borique le rôle de tampon dans le domaine de pH où nous l'avons employé (1-5), son pK étant égal à 9,23 à 25°C.

Nous avons choisi de réaliser les électrolyses à potentiel contrôlé. Ce domaine, en effet, n'a été que peu étudié à l'heure actuelle. Par la suite, il pourra être intéressant de comparer la composition des alliages réalisés d'une part à intensité contrôlée et, d'autre part, à potentiel contrôlé, toutes choses égales par ailleurs. (température, composition de l'électrolyte.)

Cette étude nécessitait une analyse des alliages obtenus. Les principales méthodes pouvant convenir à ce genre d'analyse sont de deux types : les méthodes non destructives et les méthodes destructives. Parmi les premières citées, l'analyse par fluorescence X aurait pu convenir, mais pour des raisons d'appareillage, nous avons dû avoir recours à une méthode destructive l'absorption atomique qui, bien que nécessitant une mise en solution préalable est une méthode relativement rapide permettant de doser le nickel en présence du fer.

2 - APPAREILLAGE

Le montage utilisé comprend deux ensembles distincts:

- la cellule d'électrolyse et le circuit de recyclage de l'électrolyte.
- l'appareillage électronique.

2-1 Description de la cellule d'électrolyse et du circuit de l'électrolyte.

2-1-1 Cellule d'électrolyse.

La cellule (schéma n° 1) est construite en plexiglass ; elle comprend deux parties distinctes : le corps et les couvercles qui servent de supports aux différentes électrodes.

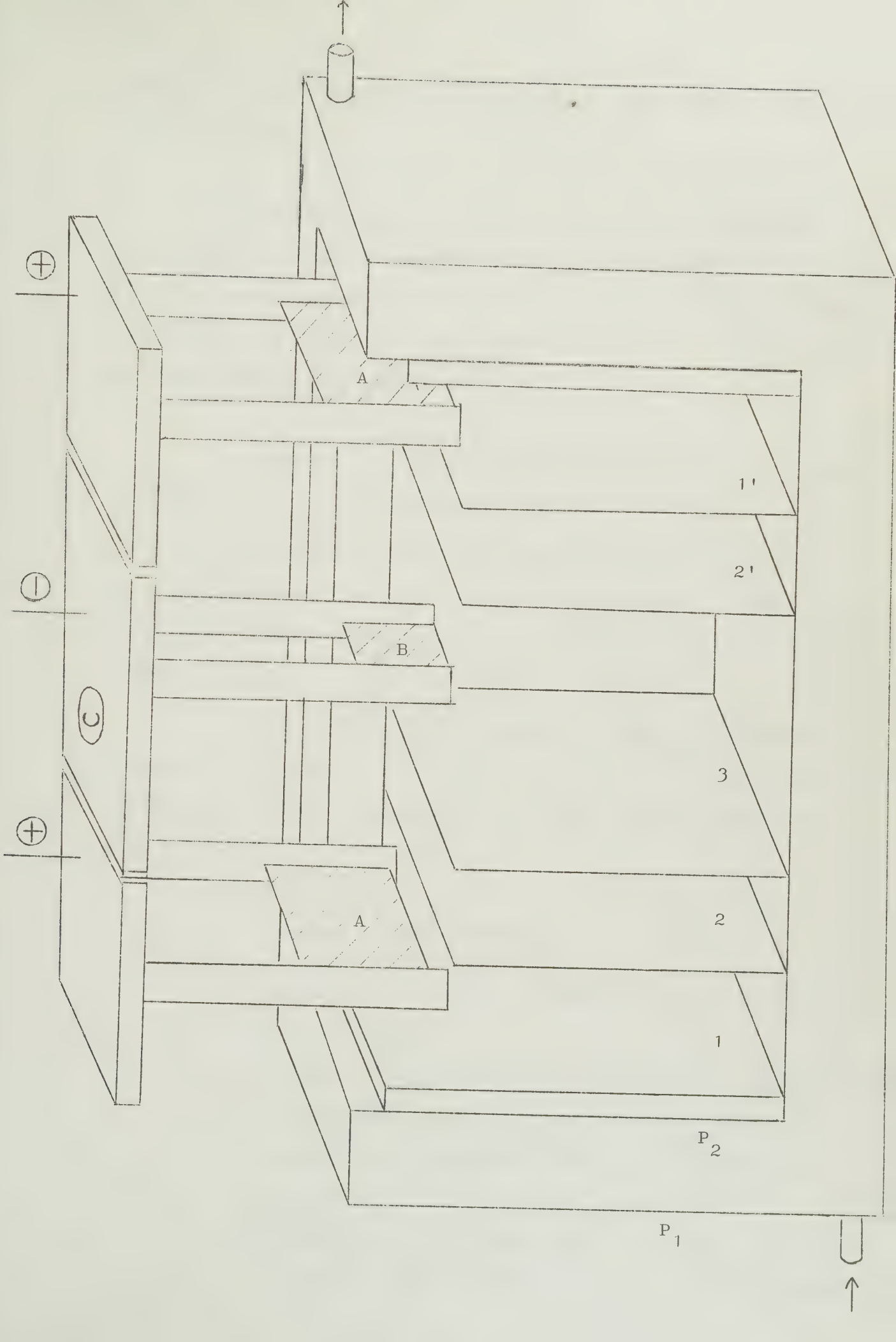
Le corps est formé de deux parallélépipèdes allongés P1 et P2 ayant leurs faces supérieures légèrement décalées de manière à pouvoir placer un ensemble de couvercles de 5mm d'épaisseur.

L'espace compris entre P1 et P2 constitue une chemise étanche où circule de l'eau provenant d'un thermostat à température constante qui, pour des raisons technologiques, ne peuvent être supérieures à 80°C.

Le parallélépipède intérieur est divisé en cinq compartiments par quatre cloisons verticales poreuses d'épaisseur de 3mm réalisées à partir de verre fritté n° 3.

Les compartiments 1 et 1' sont les compartiments anodiques destinés à recevoir les anodes A en nickel.

Les compartiments 2 et 2' sont des compartiments "tampons" remplis d'une solution ayant les mêmes caractéristiques que le catholyte. Ils sont destinés à empêcher toute


A
1'
2'
B
C
3
A
2
1
P2
P1

diffusion d'espèces étrangères dans le compartiment où se dépose l'alliage.

Le compartiment 3 est le compartiment cathodique. Il est réalisé de telle manière que l'électrolyte puisse circuler et par conséquent être toujours renouvelé. La circulation dans la cellule se fait de haut en bas . Le volume moyen du compartiment est de 150 cm3.

L'ensemble des trois couvercles sert en même temps de support aux trois électrodes (figures 1 et 2).

Les anodes A sont des carrés de nickel de 35 mm de côté tandis que la cathode B est un rectangle en inox. Sa surface utile est de deux fois 3,1 cm2 soit 6,2 cm2 (largeur 15,5 mm, longueur 20 mm).

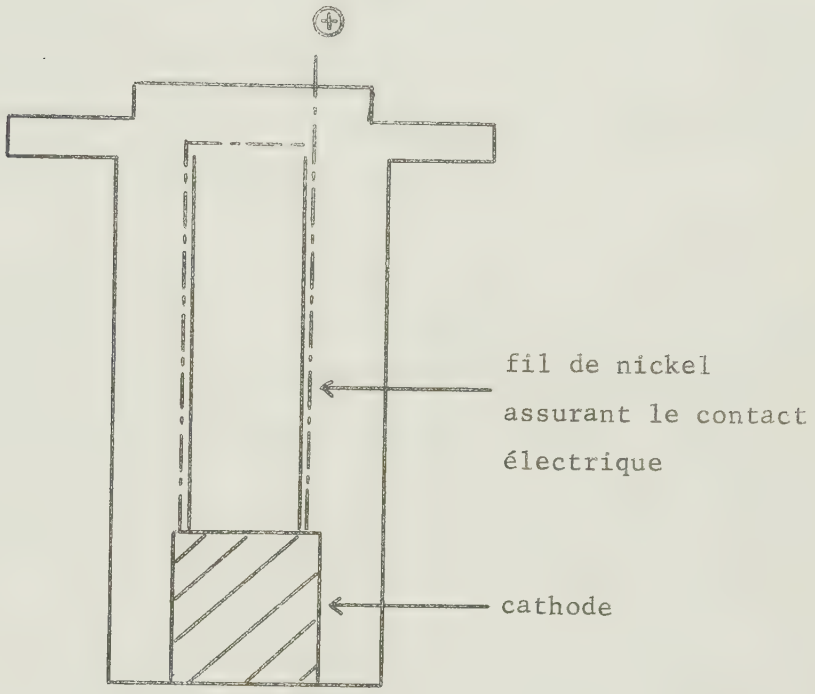
L'électrode se loge exactement dans les rainures prévues à cet effet. Le contact électrique est assuré à la partie supérieure de la cathode par deux fils de nickel qui sont isolés de l'électrolyte.

Ce système a pour avantages :

- d'assurer une parfaite reproductibilité de la surface active.
- de réduire en grande partie les effets de bord,
- d'assurer une parfaite régularité des lignes de courant entre les deux faces de la cathode et les anodes,
- de faciliter, la cathode étant amovible, les opérations de préparation de l'état de surface avant

l'électrolyse, et de récupération de dépôt après celle-ci.

- L'électrode de référence est introduite dans l'orifice C.



Coupe du support de la cathode

Figure 2

2-1-2 Circuit de l'électrolyte

Notre but étant de déposer des alliages d'une épaisseur d'environ 2/10è de mm (ce qui correspond, compte tenu de

la surface de la cathode, à une masse d'environ 1g), il nous a fallu prévoir un réservoir d'électrolyte, afin de pouvoir négliger l'appauvrissement en ions métalliques par rapport aux concentrations initiales.

Ainsi la capacité totale du circuit (cellule, réservoir, tuyaux) est de 1 litre de solution. Dans ces conditions, la variation de concentration d'ions dans l'électrolyte reste toujours inférieure à 3%.

La circulation de l'électrolyte est assurée par une pompe WAB à galet dont le débit de 325 cm3/min permet une grande homogénéité de la solution. Ce type de pompe possède l'avantage de n'introduire aucun élément polluant au sein de la solution.

Afin d'éviter les pertes de chaleur, le réservoir d'électrolyte est placé dans le bain thermostatique. Ainsi les électrolyses peuvent être effectuées entre 25°C et 65°C à 0,5°C ; la valeur limite de 65°C est imposée par des considérations technologiques : la température du liquide thermostatique ne peut en raison du plexiglass dépasser 80°C.

La température et le pH de l'électrolyte sont mesurés à chaque instant. (pHmètre TACUSSEL type U8N) (fig. 3)

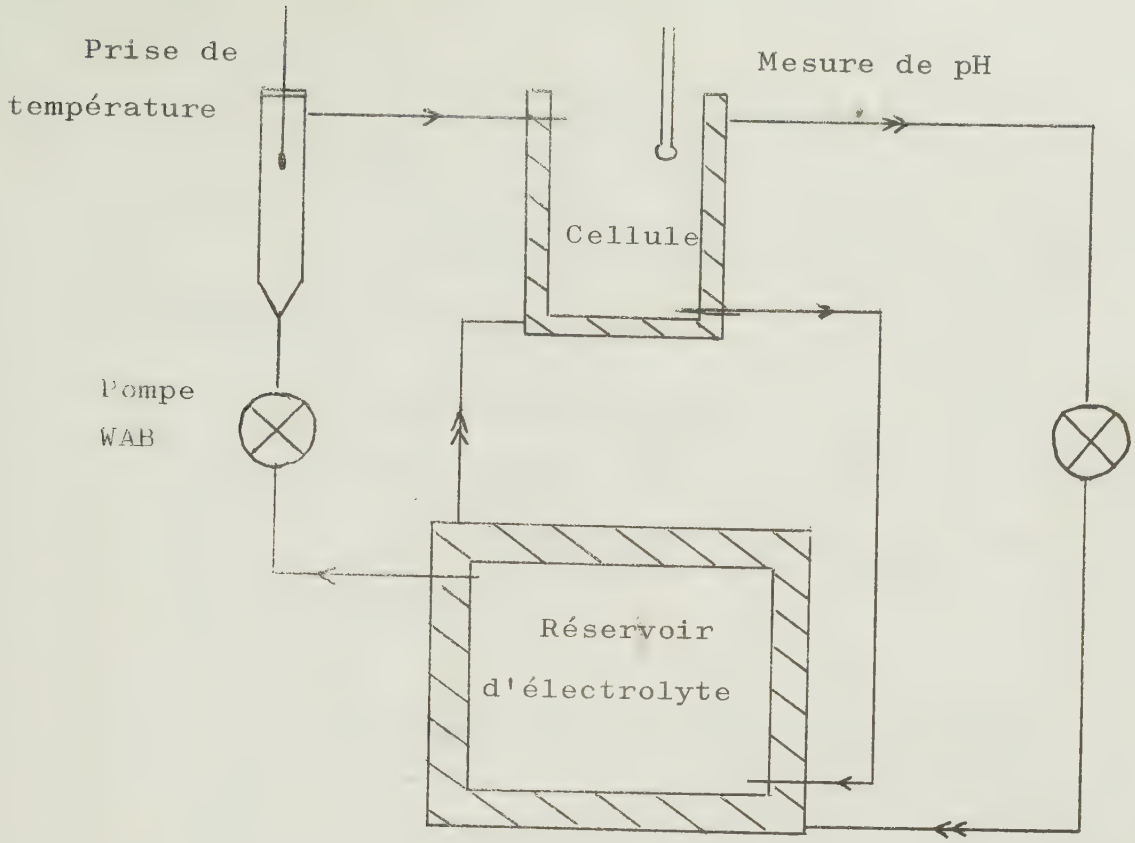


Figure 3 - Circuit de l'électrolyte

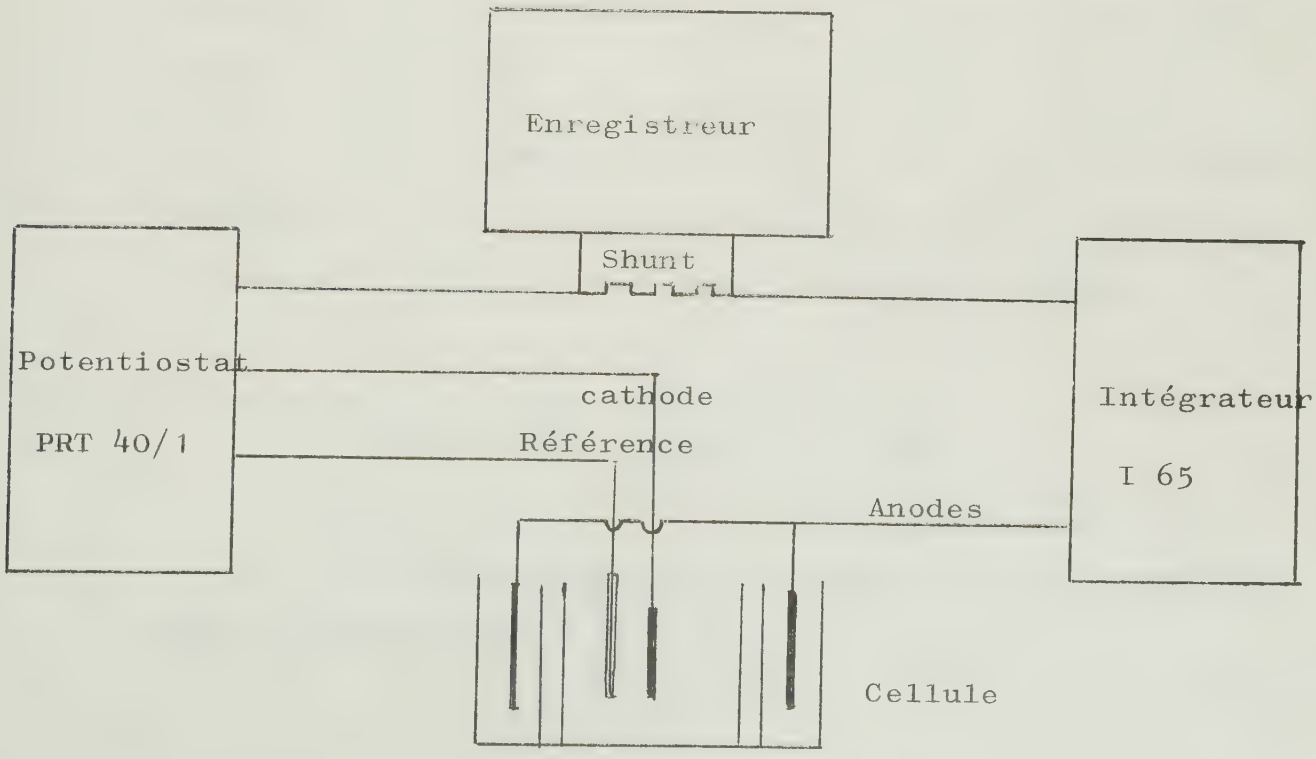


Figure 4 - Montage électrique

2-2 Appareillage électronique

Le montage utilisé est le montage classique à trois électrodes comportant :

- une cathode en inox
- deux anodes solubles en Ni
- une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S)

L'appareillage comprend (fig. 4)

- Un potentiostat TACUSSEL type PRT 40/1 qui impose un potentiel constant entre l'électrode de référence et l'électrode de travail

- Un enregistreur potentiométrique SEFRAM type GRAT monté aux bornes d'une résistance étalon de 0,1 Ω. Il enregistre les courbes i = f (t) où i est le courant de réduction et t le temps

- Un intégrateur TACUSSEL type IG 5 à affichage numérique direct, qui permet de connaître à chaque instant la quantité d'électricité ayant traversé la cellule.

3 - DEROULEMENT DES MANIPULATIONS

Le déroulement d'une manipulation comprend trois parties distinctes :

- Préparation de l'électrolyte et de la cathode
- Electrolyse
- Traitement du dépôt obtenu - analyse

3-1 Préparation de l'électrolyte et de la cathode

3-1-1 Electrolyte

Le catholyte est réalisé par dilution de solutions-mère de chlorure de nickel et de chlorure de fer ferreux.

La solution mère de nickel est obtenue par dissolution du produit cristallisé ($NiCl_2$, 6 H_2O)RP de provenance Prolabo. La concentration en ions nickeleux est déterminée par une analyse classique à l'acide éthylène diaminoacétique. (EDTA prolabo RP).

La solution-mère de chlorure de fer ferreux environ molaire, résulte de la mise en solution de ($FeCl_2$, $4H_2O$) (MERCK).

Afin d'éviter la présence d'ions ferriques dus à l'oxygène de l'air, les solutions contiennent de l'acide L-ascorbique. (17,6 g/l soit M/10).

En effet l'acide L-ascorbique réduit les ions ferriques au fur et à mesure de leur apparition ; les solutions ferreuses ainsi réalisées ont une stabilité de plusieurs semaines.

Afin de déterminer la concentration exacte en ions ferreux nous avons mis au point une méthode de dosage :

les ions ferreux et l'acide L-ascorbique sont oxydés dans un premier temps par une solution de permanganate de potassium suivant les réactions simplifiées ci-dessous :

$$(I) \qquad Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1e$$

$$(II) \qquad C_6H_8O_6 \longrightarrow C_6H_6O_6 + 2\,H^+ + 2e$$

L'oxydation de l'acide L-ascorbique se fait d'une manière irréversible pour donner l'acide déhydroascorbique.

Les ions ferriques sont alors réduits par de l'hydrogène naissant obtenu par de la poudre de zinc, et après filtration et dégazage les ions ferreux sont à nouveau dosés par manganimétrie.

Par différence entre les deux dosages on peut atteindre la concentration exacte en ions ferreux.

Le pH des catholytes est fixé selon plusieurs procédés suivant l'étude envisagée :

Nous avons utilisé les produits suivants :

- acide borique à une concentration de 30 g/l (prolabo RP)
- acide chlorhydrique concentré (d : 1,18) (prolabo RP)
- carbonate de sodium (prolabo RP)

3-1-2 Traitement de la cathode

Lors de la première mise en service de l'électrode, celle-ci doit subir un traitement spécial.

- attaque par l'acide chlorhydrique pendant environ trente secondes
- polissage aux papiers abrasifs 100 -220 -400.

Un autre traitement est effectué avant chaque dépôt. Il a pour but de rendre l'état de surface de l'électrode toujours identique afin que les dépôts puissent être réalisés dans des conditions reproductibles.

Ce traitement comprend successivement :

- une attaque légère par l'acide chlorhydrique concentré pendant une dizaine de secondes.
- un polissage par papier abrasif 220 puis 400.
- un rinçage abondant
- un dégraissage à l'acétone
- une passivation par immersion pendant quinze secondes dans l'acide nitrique concentré (d = 1,33)
- un rinçage abondant.

La cathode est ensuite pesée puis mise en position dans la cellule.

3-2 Electrolyse

Nous rappelons brièvement les conditions d'électrolyse que nous avons en partie exposées précédemment.

- dépôt à potentiel imposé par rapport à une électrode de référence (ECS)

- circulation de l'électrolyte débit : 325 cm3/min

- température constante stable à ± 0,5°C

- passage d'une quantité d'électricité prédéterminée et égale à 3500 C. (ce qui équivaut à un dépôt de 1g pour un rendement d'environ 90-95%).

3-3 Traitement du dépôt - Analyse

3-3-1 Traitement du dépôt

Lorsque l'électrolyse est terminée, l'électrode est abondamment rincée puis retirée de son logement, séchée et pesée.

Cette mesure nous permet d'atteindre la masse d'alliage déposée.

Le dépôt dont l'épaisseur est d'environ deux dixièmes de millimètres est détaché puis mis à l'étuve à 120°C pendant 24 heures.

3-3-2 Analyse

La méthode que nous avons choisie est l'analyse par absorption atomique.

- Elle permet de doser le nickel en présence de fer
- elle est relativement rapide
- sa précision est suffisante pour notre étude.

Pour chaque dépôt, nous extrayons quatre échantillons. Chaque échantillon est attaqué par l'acide nitrique. La solution obtenue est diluée de manière à obtenir une valeur de la concentration en nickel d'une dizaine de ppm.

Le matériel utilisé est le suivant :

Spectrophotométrie à absorption atomique. BECKMANN 341

Cathode creuse Nickel BECKMANN

Le nickel est dosé sur la raie 232,0 nm, la flamme utilisée est une flamme air-acéthylène.

3-3-3 Exploitation des résultats

Après le dosage des différents échantillons, nous caractérisons un ensemble de n résultats X, correspondant à des variables aléatoires ayant une distribution normale , par la valeur moyenne

$$\overline{X} = \frac{\sum x_i}{n}$$

X : teneur en poids en Ni de l'alliage

L'estimation de la variance est faite par les formules

$$S^2 = \frac{\sum (Xi - \overline{X})^2}{n - 1} \qquad \text{pour } n > 5$$

$$S^2 = \left(\frac{1}{bn}\right)^2 \frac{\sum (Xi - \overline{X})^2}{n} \qquad \text{pour } n \leqslant 5$$

Le tableau ci-dessous indique les valeurs de bn en fonction de n

n	2	3	4	5
bn	0,564	0,724	0,798	0,841

L'intervalle de confiance sur la moyenne est alors

$$\bar{x} \pm \alpha$$

avec $\alpha = \dfrac{\sigma \; t_{n-1}}{\sqrt{n}}$ $\sigma = \sqrt{s^2}$

t_{n-1} est une variable de student à n-1 degré de liberté.

Nous avons rappelé dans le tableau suivant les valeurs de t_n correspondant à une probabilité de 95%.

n	2	3	4
tn	4.30	3.18	2.776

Pour une analyse portant sur quatre échantillons d'un même dépôt nous avons $\alpha = \dfrac{\sigma \; 3,18}{2}$

$$\alpha = 1,59 \; \sigma$$

Le résultat de l'analyse est donné sous la forme

$X = \bar{X} \pm \alpha$ avec une probabilité de 95%.

- CONCLUSION

Nous disposons pour une expérience donnée des éléments suivants

1 - pour l'électrolyte

- concentration en ions $[Ni^{2+}]$ et $[Fe^{2+}]$
- concentration en ions $[Cl^{-}]$
- concentration en acide borique
- pH

2 - pour le dépôt

- potentiel de dépôt : E mesuré par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS)
- température : T°C
- la quantité d'électricité utilisée : Q en coulomb
- courbe i = f (t) donnant la densité de courant $j = \frac{i}{S}$ S surface de la cathode
- la masse déposée m
- la teneur en masse de Ni dans l'alliage $\bar{X} \pm \alpha$
- rendement cathodique

$$R\% = \frac{100}{Q}\left(\frac{2 \times 96500}{MNi}\ \frac{x\ m}{100} + \frac{2 \times 96500}{MFe}\ \frac{(100-x)}{100}\ m\right)$$

$$R\% = \frac{193}{Q}\ 10^3\ \left(\frac{x\ m}{MNi} + \frac{(100 - x)\ m}{MFe}\right)$$

MNi - masse atomique du Ni = 58.71

MFe - masse atomique du Fe = 55.85

Enfin pour certains alliages, nous avons effectué une étude métallurgique malheureusement assez sommaire. (Annexe)

Elle comprend :

- micrographies de la surface brute de l'alliage
- détermination par rayons X de la structure cristalline et du paramètre du réseau.
- micrographie à balayage électronique et microsondage qui ont été réalisés dans les laboratoires de recherche de la société Le Nickel.

C H A P I T R E II

ETUDE DES DEPOTS D'ALLIAGE Fe/Ni
REALISES A PARTIR DE BAINS SIMPLES

1 - INTRODUCTION

Il existe cinq catégories de dépot électrolytique d'alliage.

- dépôt "régulier" pour lequel le métal le plus noble se dépose préférentiellement. Le phénomène est contrôlé par la diffusion des espèces chimiques.

- dépôt "irrégulier" contrôlé par l'idiosyncratie des potentiels des métaux

- dépôt "équilibrium" pour lequel la composition de l'alliage est la même que celle du bain.

- dépôt induit caractérisé par l'obtention d'alliage de certains métaux qui ne peuvent se déposer seuls.

- dépôt anormal : le métal le moins noble se dépose préférentiellement.

Les dépôts d'alliage Ni/Fe appartiennent à cette dernière catégorie. Nous nous proposons d'étudier ce phénomène

Dans un premier temps, nous étudierons l'influence des paramètres chimiques qui n'affectent en général que la

composition du dépôt, puis celle des paramètres physiques qui peuvent aussi avoir des conséquences sur l'aspect physique du dépôt.

2 - INFLUENCE DES PARAMETRES CHIMIQUES

2-1 Concentrations en $[Ni^{2+}]$ et $[Fe^{2+}]$

En général le rapport des métaux dans l'alliage est très différent de celui dans le bain. Ce n'est que dans des conditions particulières que l'on peut observer l'égalité de ces deux rapports.

Pour déterminer parfaitement l'influence des concentrations en ions métalliques, il faut étudier d'une part l'influence du rapport et d'autre part la concentration totale en ions métalliques.

2-1-1 Influence du rapport $[Ni^{2+}] / [Fe^{2+}]$

Nous avons déterminé à priori un électrolyte et des conditions standard . Notre choix a été guidé par les bains couramment utilisés dans l'industrie de nickelage. Nous avons donc étudié les électrolytes suivants :

- $[M^{2+}] = [Fe^{2+}] + [Ni^{2+}] = 1$ ion-gramme/L
- $[H_3BO_3] = 30$ g/l pH = 1,65 à 25°C

- Présence d'acide ascorbique afin d'empêcher l'oxydation des ions ferreux en concentration telle que

$$[AA] \; / \; (Fe^{2+}) \simeq 1/10.$$

Le tableau 1 donne la concentration en nickel des différents électrolytes.

Electrolyte	1	2	3	4	5	6	7
% Ni en moles	90	80	70	60	50	40	30
% Ni en poids	90,5	80,8	71,1	61,2	51,3	41,2	31,1

Tableau 1

Conditions de dépôt

Tous les alliages ont été réalisés suivant la méthode précédemment exposée.

La température de l'électrolyte est de 25°C

Le potentiel de la cathode est de - 1,3 V/ECS

Résultats des analyses.

Pour chaque alliage obtenu, nous avons analysé quatre échantillons. Nous donnons dans le tableau 2 les résultats, la moyenne, l'écart type et l'intervalle de confiance.

Alliages	1	2	3	4	5	6	7
1	63,0	43,2	32,4	24,5	16,8	11,5	7,1
Analyses 2	64,0	41,8	29,0	26,1	15,7	12,3	7,8
3	64,5	44,0	31,0	22,8	16,3	11,0	7,5
4	64,5	43,0	32,0	23,0	15,2	11,5	7,6
oyenne $(\% \text{ Ni})_{Al}$	64,0	43,0	31,1	24,1	16,0	11,6	7,5
cart-type σ	0,77	0,98	1,64	1,67	0,75	0,58	0,32
omaine α en %	1,2	1,6	2,6	2,6	1,20	0,95	0,5

Tableau 2

Exploitation des résultats

Nous avons tracé la courbe

$(\% \text{ Ni})_{\text{alliage}} = f\ (\% \text{ Ni})_{el}$ figure 5

où tous les pourcentages en nickel sont exprimés en poids afin de conserver l'homogénéité des unités.

La figure 5 illustre le fait que le dépôt d'alliage Fe/Ni sont des dépôts de type anormal.

En effet elle est située entièrement en dessous de la ligne de référence AB, ce qui indique que le fer se dépose préférentiellement au nickel alors que ce dernier métal est le plus noble ; les potentiels Redox par rapport à l'électrode à hydrogène sont respectivement pour le fer et le nickel - 0,44 V et - 0,25 V.

D'autre part la courbe étant très éloignée de la droite AB montre que les conditions opératoires dans lesquelles a été réalisée cette série ne font que renforcer le caractère anormal du dépôt.

Afin d'obtenir d'autres conclusions, nous avons introduit, ainsi que l'ont suggéré CHERNILOWSKAYA et ses collaborateurs, les rapports (Ni/Fe) dans l'alliage et dans l'électrolyte.

Le tableau 4 et la figure 6 montrent les variations de $(Ni/Fe)_{Al}$ en fonction de $(Ni/Fe)_{el}$ *

* $(Ni/Fe)_{Al}$ rapport Ni/Fe dans l'alliage (en poids)
$(Ni/Fe)_{el}$ rapport Ni/Fe dans l'électrolyte (")

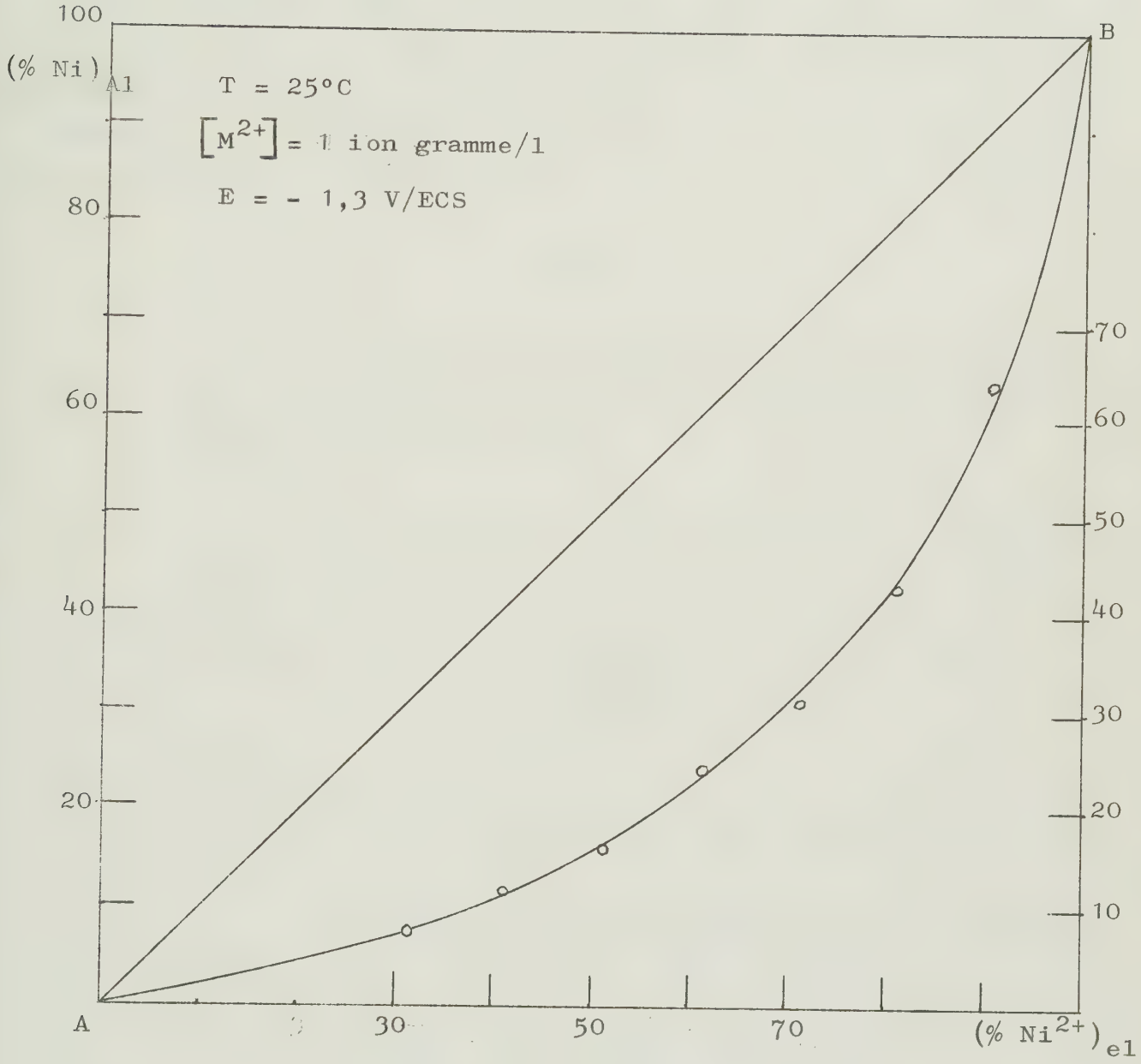


Figure 5 - Influence de la composition de l'électrolyte sur celle de l'alliage.

	1	2	3	4	5	6	7
$(Ni/Fe)_{el}$	9,46	4,20	2,45	1,58	1,05	0,70	0,45
$(Ni/Fe)_{al}$	1,78	0,75	0,45	0,31	0,19	0,13	0,08

Tableau 4

La courbe obtenue montre que la relation est linéaire entre $(Ni/Fe)_{Al}$ et $(Ni/Fe)_{el}$.

Dans ces conditions, nous pouvons définir un coefficient de distribution

$$D_c = \frac{(Ni/Fe)_{Al}}{(Ni/Fe)_{el}}$$

La valeur expérimentale trouvée est de 0,182

Le coefficient est indépendant de la concentration en nickel ou en fer. R est caractéristique de l'électrolyte :

- $\left[M^{2+}\right]$: concentration totale en ions
- pH et $\left[H_3BO_3\right]$

et des conditions opératoires

- température
- potentiel de cathode.

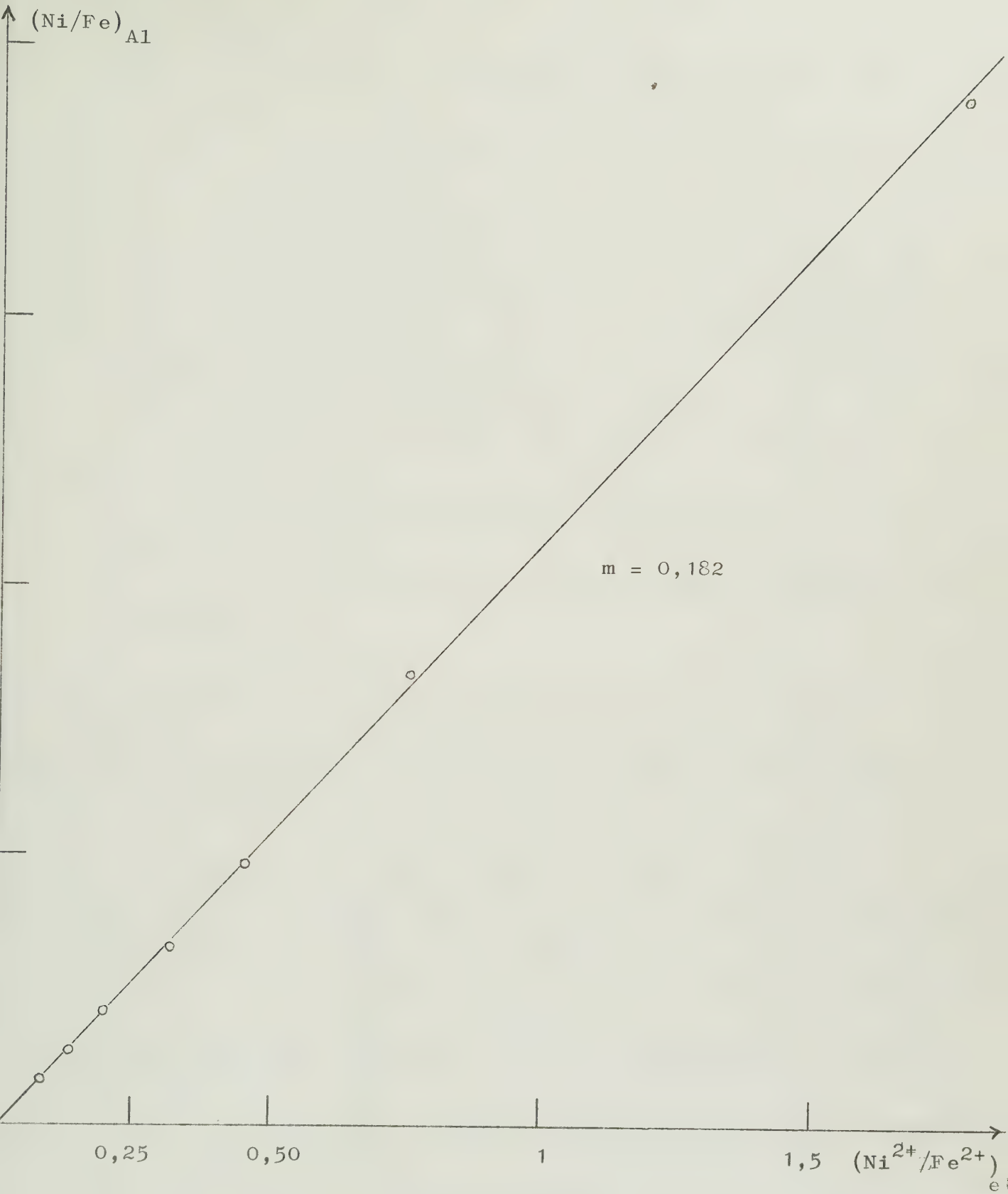


Figure 6 - Diagramme

$$(Ni/Fe)_{Al} = f\left(\left[Ni^{2+}\right]/\left[Fe^{2+}\right]\right)_{el}$$

2-1-2 - Influence de la concentration totale en ions métalliques

Pour conclure cette étude de l'influence des concentrations en ions nickeleux et ferreux sur la composition de l'alliage, nous avons réalisé une série de mesures où le paramètre était la concentration totale en ions métalliques, le rapport (Ni^{2+}) / $[Fe^{2+}]$ étant maintenu constant.

- Caractéristiques des électrolytes.

Le tableau 5 donne la composition des électrolytes utilisés.

Electrolyte	8	9	10	11
(M^{2+}) ion gramme/litre	0,50	1,00	1,50	1,75
(M^{2+}) g/l	27,8	57,5	85,3	99,2
(Ni^{2+}) /(Fe^{2+})	3/2			
$(H_3 BO_3)$	30 g/l			
pH à 25°C	1,65			

Tableau 5

Le pH a été ajusté à la valeur de 1,65 par introduction de carbonate de sodium ou d'acide chlorhydrique.

- Conditions opératoires

Tous les dépôts ont été effectués à une température de 40°C pour un potentiel de la cathode de - 1,3 V/ECS.

Pour ne pas introduire de variation de composition de l'électrolyte supérieure à 3%, nous avons réduit la quantité d'électricité à 1750C pour les électrolyses n° 8 et 9 (M^{2+} = 0,50 M , 0,75). Toutes les autres ont été faites avec 3500 C.

- Résultats

Comme le montre la figure 7, une augmentation de la concentration en ions métalliques ne fait que renforcer le caractère anormal du dépôt. Toutefois les variations de la teneur en Ni sont relativement faibles (de l'ordre de 6%) pour une concentration globale allant de 0,5 M à 1,75 M.

Il ne semble pas y avoir de relation simple entre les deux variables. Ceci est d'ailleurs confirmé par les études faites par la méthode intenstiostatique (35) (22).

C'est pourquoi, dans le reste de l'étude, la concentration globale en ions métalliques sera toujours égale à 1 ion-gramme/litre.

Alliage		8	9	10	11
échantillon	1	31,0	32,3	29,5	27,1
	2	32,5	31,3	28,9	26,7
	3	32,5	31,1	27,4	25,9
	4	33,5	30,6	26,8	25,4
Moyenne $(\% \text{ Ni})_{Al}$		32,4	31,3	28,1	26,3
Ecart type σ		1,10	0,77	1,37	0,83
domaine α en %		1,8	1,2	2,2	1,3

Tableau 6 – Résultats des analyses

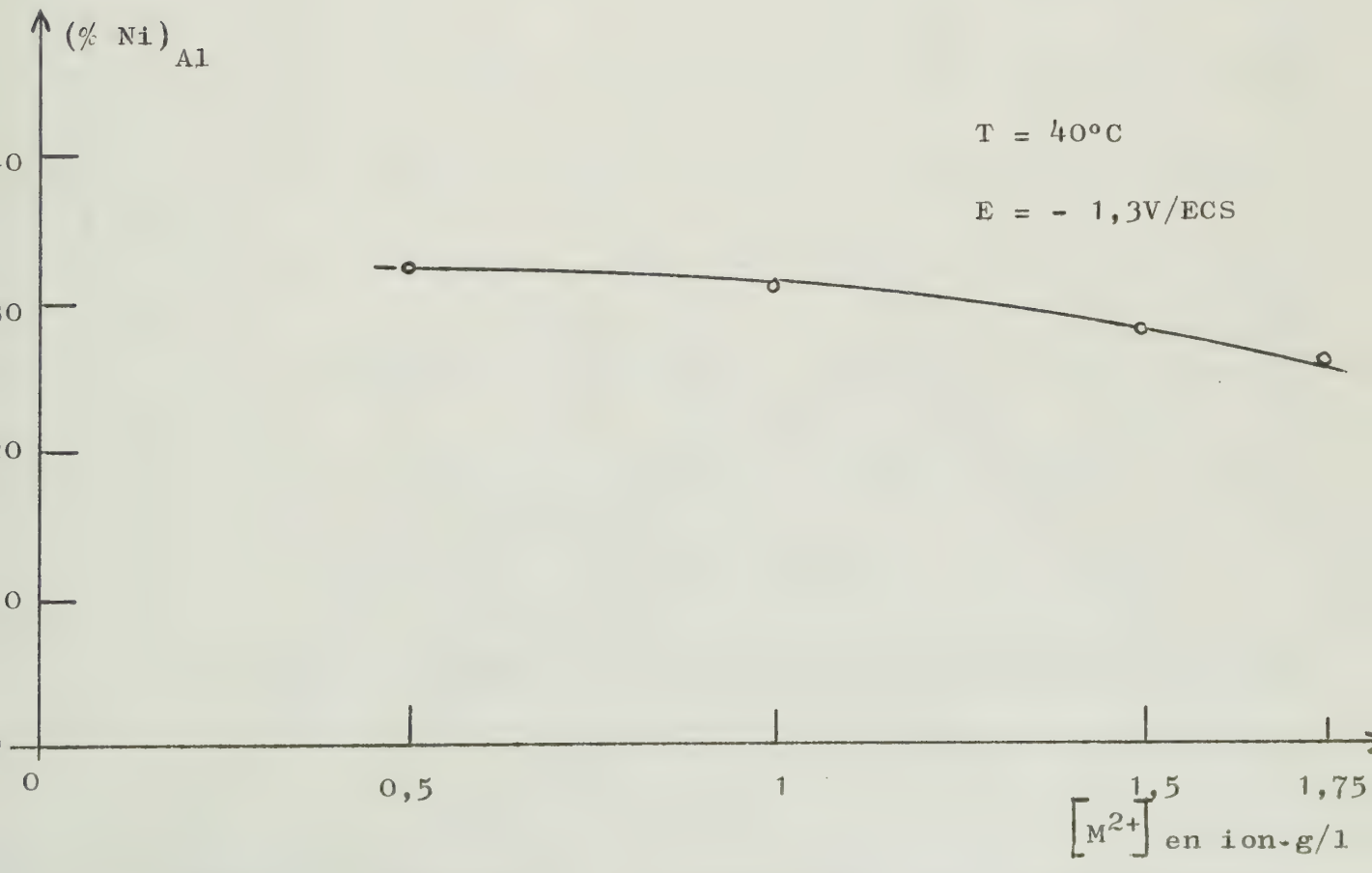


figure 7 - Influence de la concentration en ions métalliques sur la composition de l'alliage

2-2 Influence du pH

Comme l'ont montré de nombreux auteurs, le pH a une influence considérable sur le dépôt de nickel. C'est pourquoi nous nous proposons d'étudier son action dans le cas de dépôt d'alliage Fe/Ni.

Pour cela nous avons réalisé une série de dépôts, le pH mesuré à 25°C variant de 1,65 à 4,65.

Nous avons rassemblé dans le tableau 7, les caractéristiques des électrolytes.

Electrolyte	12	13	14	15
$[Ni^{2+}] + [Fe^{2+}]$	1 ion gramme/1			
$[Ni^{2+}] / [Fe^{2+}]$	3/2			
$[H_3BO_3]$	30 g/1			
pH à 25°C	1,65	2,60	3,55	4,75
pH à 40°C	1,10	2,35	3,50	4,70

Tableau 7

Le pH est ajusté par introduction de carbonate de sodium.

La valeur limite de 4,75 est imposée par la précipitation d'hydroxydes.

Notons qu'afin d'éviter la formation de ces hydroxydes, le carbonate est introduit en même temps que l'acide borique, avant les sels métalliques.

Les conditions de dépôt sont les mêmes que pour les études précédentes : Température 40°C

Potentiel de la cathode - 1,3 V/ECS

Résultats des analyses

Electrolyte		12	13	14	15
Echantillon	1	32,3	32,8	33,3	30,6
	2	31,3	34,3	33,3	29,7
	3	31,1	32,7	32,7	30,7
	4	30,6	33,2	32,2	33,0
oyenne (% Ni)$_{Al}$		31,3	33,2	32,9	31,0
cart-type σ		0,77	0,52	0,58	1,52
omaine α en %		1,2	0,85	1,0	2,4

Tableau 8

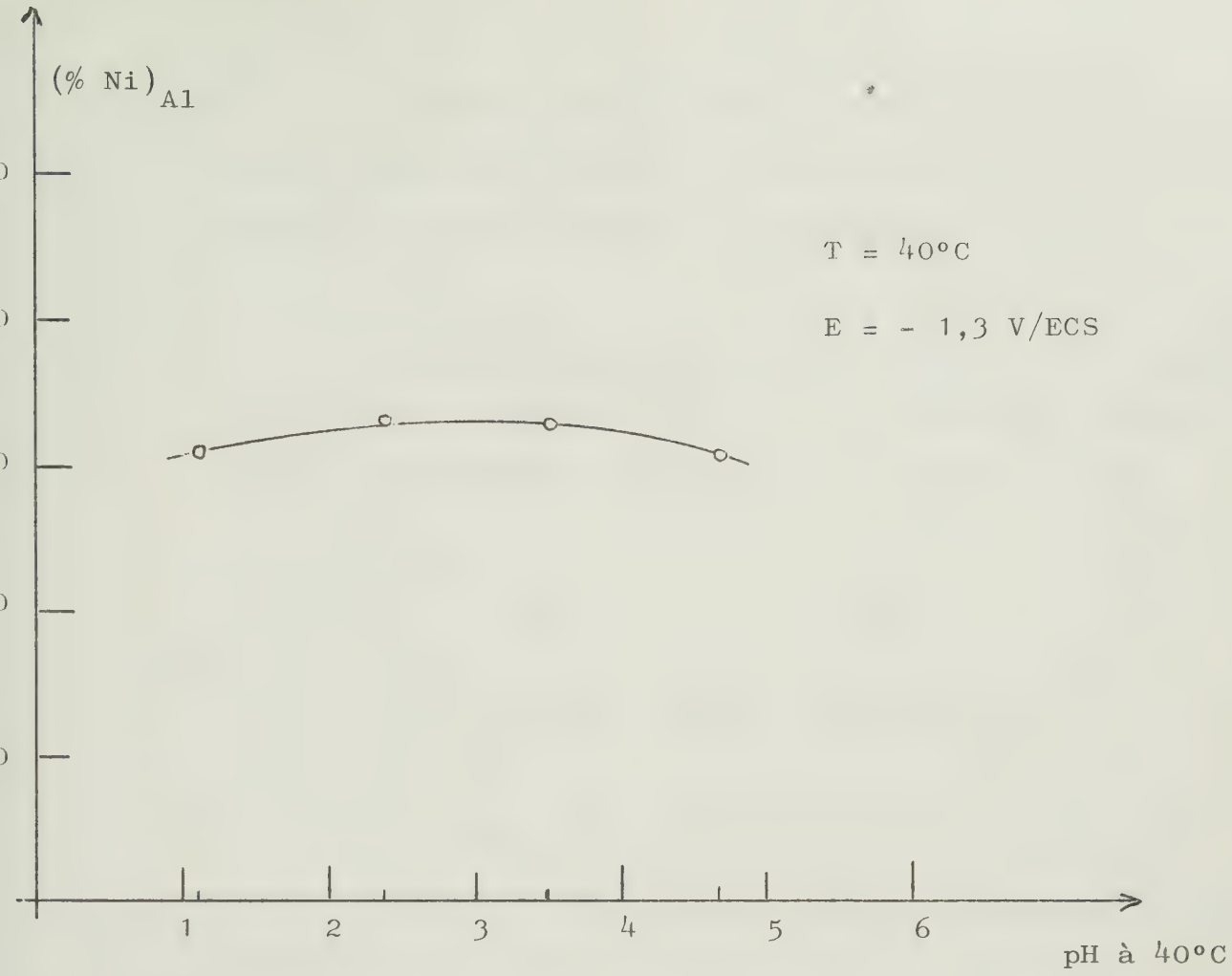


Figure 8 - Influence du pH sur la composition de l'alliage

Comme le montrent la figure 8 et le tableau 8 où sont rapportés les résultats des analyses, le pH est pratiquement sans influence sur la composition de l'alliage. En effet, celui-ci ne présente qu'un écart maximum de 2%.

D'autre part les mesures faites au cours de l'électrolyse prouvent qu'il n'y a aucune évolution de la concentration en protons pendant les manipulations.

Ces deux constatations nous permettent de penser que le nickel, contrairement à ce qu'affirment certains auteurs, ne se dépose pas suivant le modèle suivant :

$$H^+ + e \longrightarrow Had$$

$$2\,Had + Ni^{2+} \longrightarrow Ni + 2\,H^+$$

En effet dans ce mécanisme, une diminution de la concentration en protons devrait considérablement affecter le pourcentage de nickel dans l'alliage.

Cette hypothèse est confirmée par le fait qu'il n'y a pas variation de la densité de courant lorsque le pH varie.

Les ions H^+ ne participent donc pas au mécanisme de réduction des ions métalliques.

Le pH affecte le rendement faradaïque.

On constate que pour des pH supérieurs à 2,5 les rendements sont de l'ordre de 100%, cela s'explique par le

fait qu'on diminue la quantité d'hydrogène formé quand on augmente le pH.

2-3 Acide Borique

Comme nous l'avons précédemment exposé, c'est par analogie aux bains de Watts que nous avons introduit de l'acide borique dans les bains.

L'étude suivante met en évidence son rôle au cours des électrolyses.

Le tableau 9 donne la série d'électrolytes utilisés.

Electrolyte	16	17	18	19
$[H_3BO_3]$	30 g/l	20 g/l	10 g/l	0 g/l
pH	1,65 à 25°C			
$[Ni^{2+}] + [Fe^{2+}]$	1 ion gramme/l			
$[Ni^{2+}] / [Fe^{2+}]$	3/2			

Tableau 9

Le pH a été ramené pour les électrolytes 17, 18 et 19 à la valeur de 1,65 par l'acide chlorhydrique.

Les conditions de dépôt ont été les mêmes que précédemment : température 40°C

Potentiel - 1,3 V/ECS

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 10 qu'illustre le diagramme n°9. Il apparaît que, du point de vue analytique l'acide borique ne joue pas un rôle essentiel puisqu'on ne constate pas d'évolution de la composition de l'alliage.

Electrolyte / alliage		16	17	18	19
Analyse	1	32,3	30,6	28,5	29,4
	2	31,3	30,6	28,5	28,9
	3	31,1	29,8	28,8	29,0
	4	30,6	30,3	28,9	28,7
Moyenne $(\% Ni)_{Al}$		31,3	30,3	28,7	29,0
Ecart type σ		0,77	0,41	0,23	0,32
Domaine α en %		1,25	0,65	0,4	0,5

Tableau 10

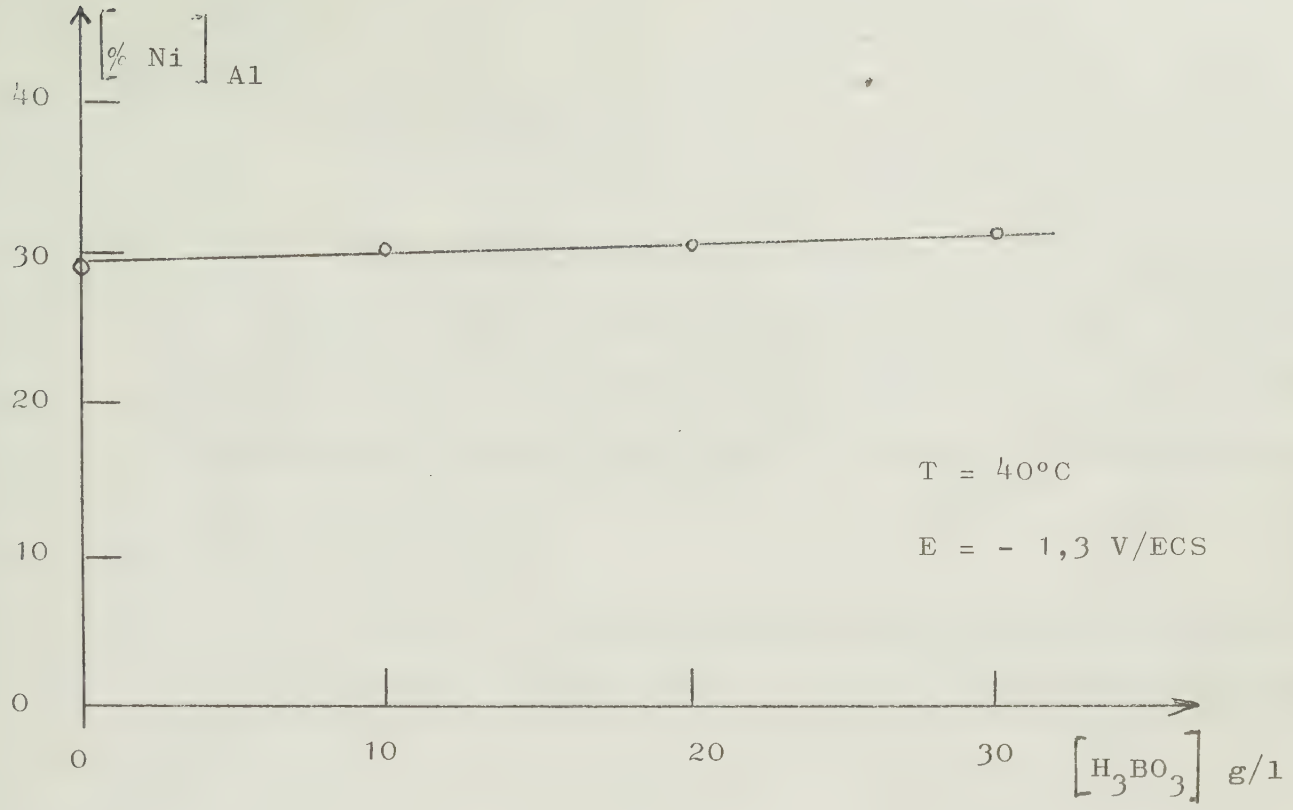


Figure 9 - Influence de la concentration en acide borique sur la composition de l'alliage

Le calcul des rendements faradaïques, nous montrent d'autre part, que la concentration en borate est sans action. Tous les rendements sont en effet voisins de 94%.

- La densité de courant n'est pas non plus fonction de la concentration en acide borique. Celle-ci ne montre pas d'évolution appréciable et a toujours la valeur moyenne de 6,5 A/dm^2.

En conclusion, l'acide borique n'a pas le rôle priviligié que semble lui accorder certains auteurs. Toutefois dans la suite de l'étude, nous avons continué à l'utiliser.

2-4 Conclusion

Nous avons donc mis en évidence le caractère anormal du dépôt. De tous les paramètres chimiques que nous venons d'étudier, seul le rapport $\left[Ni^{2+}\right]/\left[Fe^{2+}\right]$ introduit, comme il était logique de le penser, de grandes variations de composition de l'alliage.

Le pH et l'acide borique sont analytiquement presque sans action. La concentration globale a un rôle mal défini.

3 - ETUDE DES PARAMETRES PHYSIQUES

Après l'étude de l'électrolyte, il semble intéressant d'étudier les deux paramètres qui conditionnent l'électrolyse :

- température
- potentiel de dépôt

3-1 Température

Pour montrer l'influence de la température, on peut réaliser deux études complémentaires :

- l'électrolyte étant toujours le même, la température varie d'une électrolyse à l'autre.

- Pour différentes températures, nous pouvons réaliser une série de dépôts en prenant pour paramètre $\left[Ni^{2+}\right] / \left[Fe^{2+}\right]$

3-1-1 1ère étude

Dans cette étude nous avons réalisé une série de dépôts à différentes températures à partir de l'électrolyte dont les caractéristiques sont données dans le tableau 11.

Le potentiel de dépôt a été fixe à - 1,3V/ECS.

Les résultats des analyses sont rassemblés dans le tableau 12 (figure 10).

Electrolyte	20	21	22	23	24	25
$\left[Ni^{2+}\right] + \left[Fe^{2+}\right]$	1 ion gramme/1					
$\left[Ni^{2+}\right] / \left[Fe^{2+}\right]$	4					
$\left[H_3BO_3\right]$	30 g/1					
pH à 25°C	1,65					
Température °C	25	30	40	50	57,5	60

Tableau 11

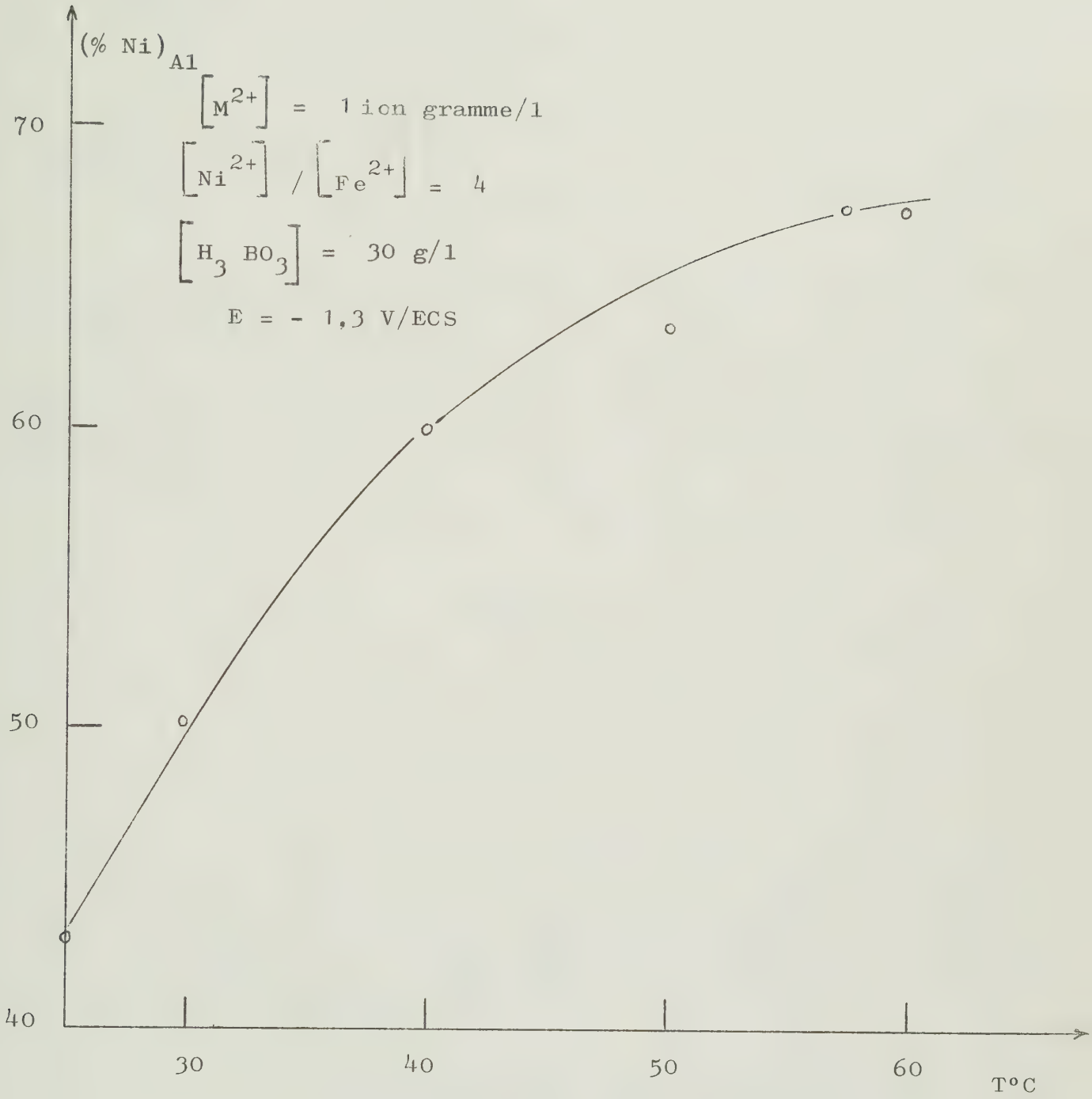


Figure 10 - Influence de la température sur la composition de l'alliage.

Alliage n°		20	21	22	23	24	25
Echantillon	1	43,2	50,3	61,5	62,0	68,8	68,3
	2	41,8	50,4	59,0	64,0	68,1	67,1
	3	44,0	49,7	60,0	61,5	67,5	69,6
	4	43,0	51	60,4	62,5	68,9	68,4
Moyenne ($\%\ \bar{Ni}$)$_{Al}$		43,0	50,3	60,2	62,5	68,3	68,3
Ecart-type σ		0,98	0,51	1,12	1,17	0,71	1,11
Domaine α en %		1,6	0,8	1,8	1,9	1,1	1,8

Tableau 12

3-1-2 2ème étude

Dans cette deuxième étude nous utilisons les résultats du 2-1-1 : série de dépôts (1-7) réalisés à 25°C à partir d'électrolytes dont $\left[Ni^{2+}\right]/\left[Fe^{2+}\right]$ est le paramètre (tableaux 1 et 2, figures 3 et 4).

Pour compléter, nous avons réalisé une série de dépôts à 57,5°C à partir d'électrolytes dont les caractéristiques sont réunies dans le tableau 13. Le potentiel de la cathode était fixé à - 1,3 V/ECS.

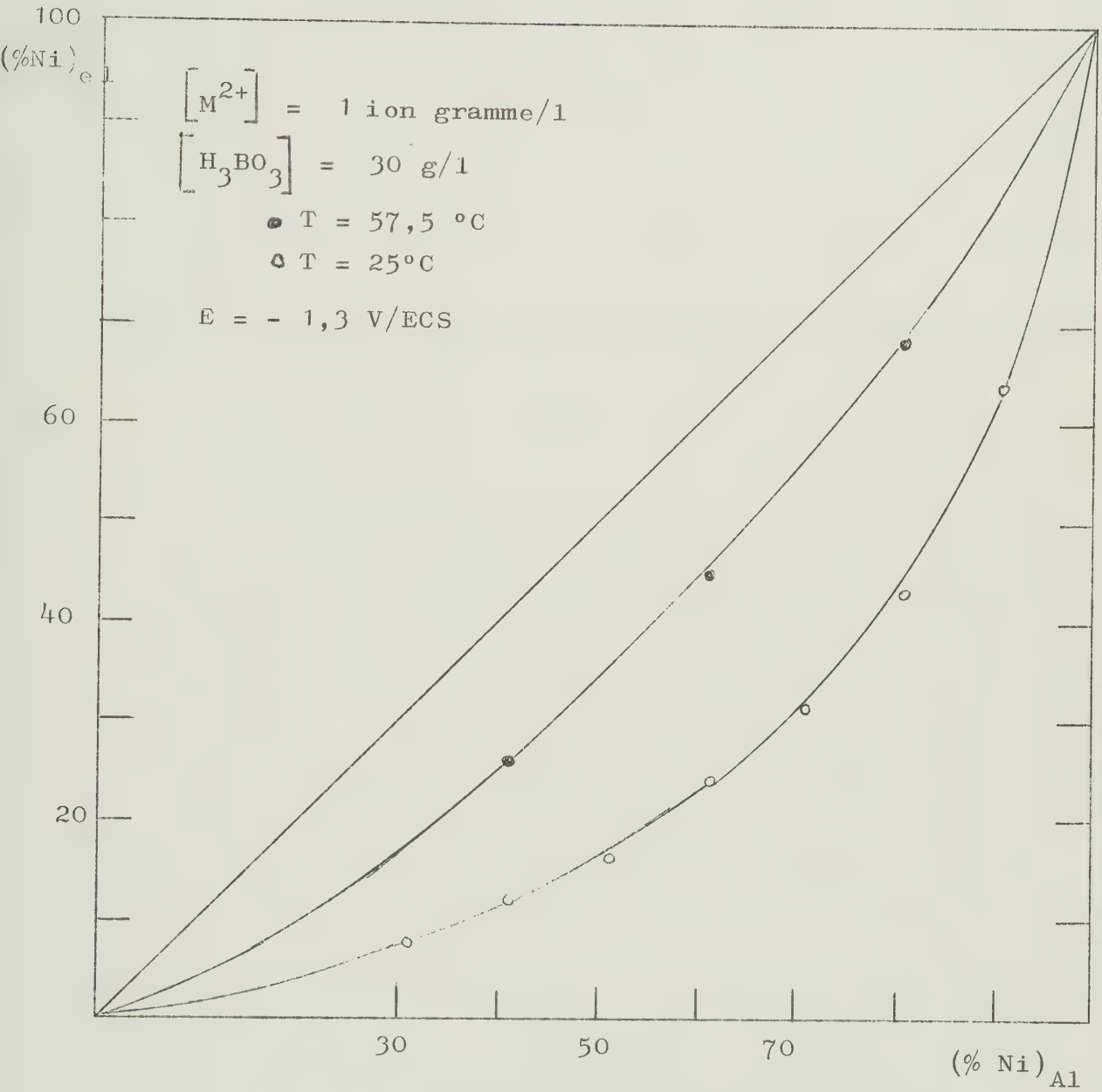


Figure 11 - Influence de la température sur la composition de l'alliage.

Electrolyte	26	27	28
$[Ni^{2+}] + [Fe^{2+}]$	1 ion gramme/litre		
$[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}]$ en ion-g/l	4	3/2	2/3
$[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}]$ en g/l	4,21	1,58	0,70
$[H_3 BO_3]$		30 g/l	
pH à 25°C		1,65	

Tableau 13

Le résultat des analyses (tableau 14) permet de tracer le réseau de courbes représenté sur la figure 11.

Dépôt		26	27	28
Echantillon	1	68,8	44,5	25,9
	2	68,1	45,2	26,0
	3	67,5	44,1	25,7
	4	68,9	45,7	25,7
Moyenne $(\%Ni)_{Al}$		68,3	44,9	25,9
Ecart-type σ		0,71	0,77	0,125
Domaine α en %		1,1	1,25	0,2

Tableau 14

3-1-3 Conclusion

La température est un paramètre extrêmement important. En effet la teneur en nickel croît considérablement lorsqu'on augmente la température d'électrolyse. La première étude montre que le pourcentage de nickel dans l'alliage tend vers une valeur limite (fig. 10)

Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à une élévation de température correspond simultanément

- une diminution de la polarisation du nickel
- une augmentation de la diffusion du métal qui a tendance à se déposer préférentiellement.

Une élévation de température tend à diminuer le caractère anormal du dépôt (fig. 11).

Comme nous l'avons précédemment montré, le coefficient de distribution est fonction de la température. Ceci est confirmé par le tableau 14. La valeur moyenne de Dc à 57,5°C est de 0,51. (0,18 à 25°C).

Toutefois si Dc augmente en fonction de la température, il ne semble pas y avoir de loi simple.

Notons qu'une élévation de température ne modifie pas les rendements faradaïques ; tous sont de l'ordre de 95 à 100%.

En outre, lorsque la température se trouve élevée, cela a pour conséquence l'augmentation des densités de courant dues à une accélération de la cinétique de la réaction de réduction des ions Ni^{2+}. Nous étudierons ce phénomène dans le paragraphe suivant.

3 -2 Potentiel - Densité de courant

3-2-1 - Etude de j = f (E) ; choix d'un potentiel

Comme nous l'avons précédemment exposé, nous avons choisi de déposer les alliages à potentiel imposé.

Pour déterminer le domaine de potentiel utilisable, nous avons tracé les courbes j = f (E) (j densité de courant) pour les trois solutions suivantes :

- une solution de Ni^{2+} = 0,60 ion gramme/l
- une solution de Fe^{2+} = 0,40 ion gramme/l
- un mélange Ni^{2+}/Fe^{2+} = 0,60/0,40

Toutes ces solutions contenaient 30 g/l d'acide borique et étaient ramenées au même pH (1,65 à 25°C).

Les courbes obtenues à 40°C (figure 12) font apparaître un certain nombre de phénomènes.

- le nickel seul ne se dépose pas pour un potentiel

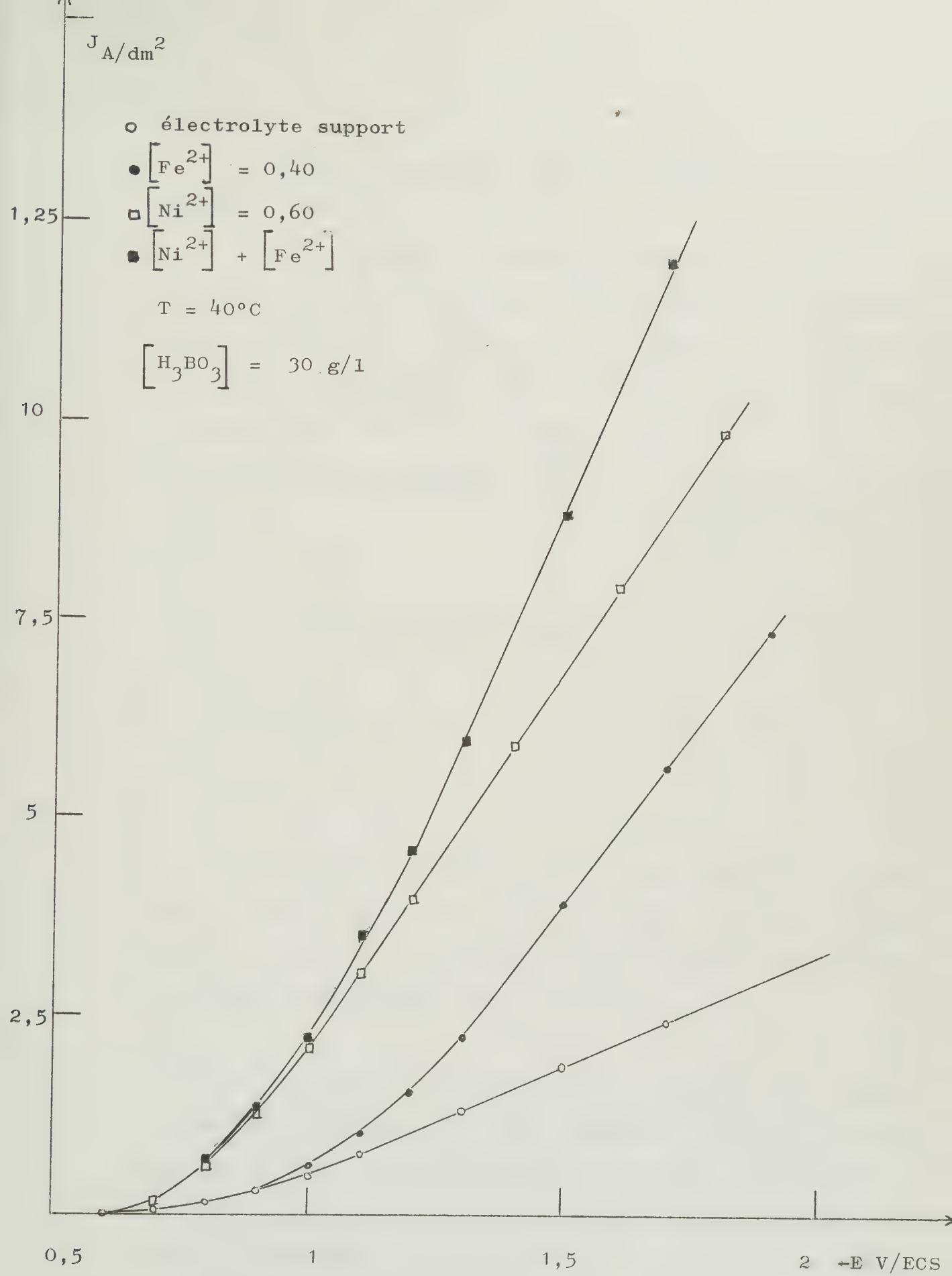


Figure 12 - Influence du potentiel sur la densité de courant

supérieur à - 0,6 V/ECS

- le fer seul est réduit pour des potentiels inférieurs à - 0,9 V/ECS

- Le mélange est réduit à partir de - 0,6 V

- Le courant de réduction du mélange est la somme des courants partiels des solutions séparées. On constate que le courant de réduction de Ni^{2+} est beaucoup plus petit dans le mélange que lorsqu'il est seul:

+ Pour le mélange $\frac{i\ Ni^{2+}}{i\ Fe^{2+}} = \left(\frac{CNi}{CFe}\right)_{Al} = 0,45$ pour $E = -1,3V$

+ Pour Ni^{2+} et Fe^{2+} séparés

$$\frac{i\ Ni^{2+}}{i\ Fe^{2+}} = 2,1 \qquad \text{pour } E = -1,3 \text{ V/ECS}$$

Le fer joue donc le rôle d'inhibiteur vis à vis du nickel. Tout se passe comme si les potentiels d'oxydo-réduction était inversés sur l'échelle d'électronégativité lorsque l'on réduit simultanément Fe^{2+} et Ni^{2+}.

- La figure 12 montre que les densités de courant croient très rapidement de façon linéaire lorsque le potentiel décroît. Or à de grandes densités de courant correspondent des alliages craquelés, conséquences de trop grandes tensions internes. C'est pourquoi nous avons fixé le potentiel de dépôt

à - 1,3 V ou - 1,4 V/ECS. Les densités de courant sont alors comprises entre 5 et 10 A/dm^2, valeurs couramment employées dans l'industrie.

3-2-2 Influence sur la composition de l'alliage

De nombreux auteurs ont montré, sans trouver de loi bien définie, que la densité de courant avait une grande influence sur la composition de l'alliage.

Toutefois, ils n'ont pas fait la liaison entre densité de courant et potentiel d'électrode.

Parallèlement, nous avons étudié l'influence du potentiel sur la composition d'alliages en réalisant une série d'électrolyses dont les caractéristiques sont données dans le tableau 15.

Electrolyte	29	30	31	32	33
$[Ni^{2+}] + [Fe^{2+}]$	1 ion gramme/litre				
$[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}]$	3/2				
$[H_3 BO_3]$	30 g/1				
pH à 25°C	1,65				
Température	40°C				
- E V/ECS	0,90	1,10	1,30	1,45	1,60

Tableau 15

On constate (tableau 16, figure 13) que la composition n'évolue pas lorsque le potentiel est inférieur ou égal à - 1,2 V (ce qui représente la limite de linéarité des courbes i = f (E)).

Par contre, lorsque le potentiel est supérieur à - 1,2 V, la teneur en nickel augmente considérablement ; ceci est dû au fait que les ions ferreux sont très peu réduits à ces potentiels.

Par conséquent le choix du potentiel est fonction uniquement de la densité de courant désirée, dans la mesure où ce potentiel permet la réduction simultanée de Ni^{2+} et Fe^{2+} ($E < -1,2$ V/ECS)

Alliage		29	30	31	32	33
Analyse	1	45,2	34,5	32,3	31,2	30,5
	2	46,8	33,1	31,3	32,1	31,3
	3	45,8	35,8	31,1	32,1	31,2
	4	46,2	34,5	30,6	31,6	32,5
Moyenne $(\% Ni)_{Al}$		46,0	34,5	31,3	31,7	31,4
Ecart-type σ		0,73	0,96	0,72	0,55	0,89
Domaine α en %		1,2	1,5	1,2	0,9	1,45

Tableau 16

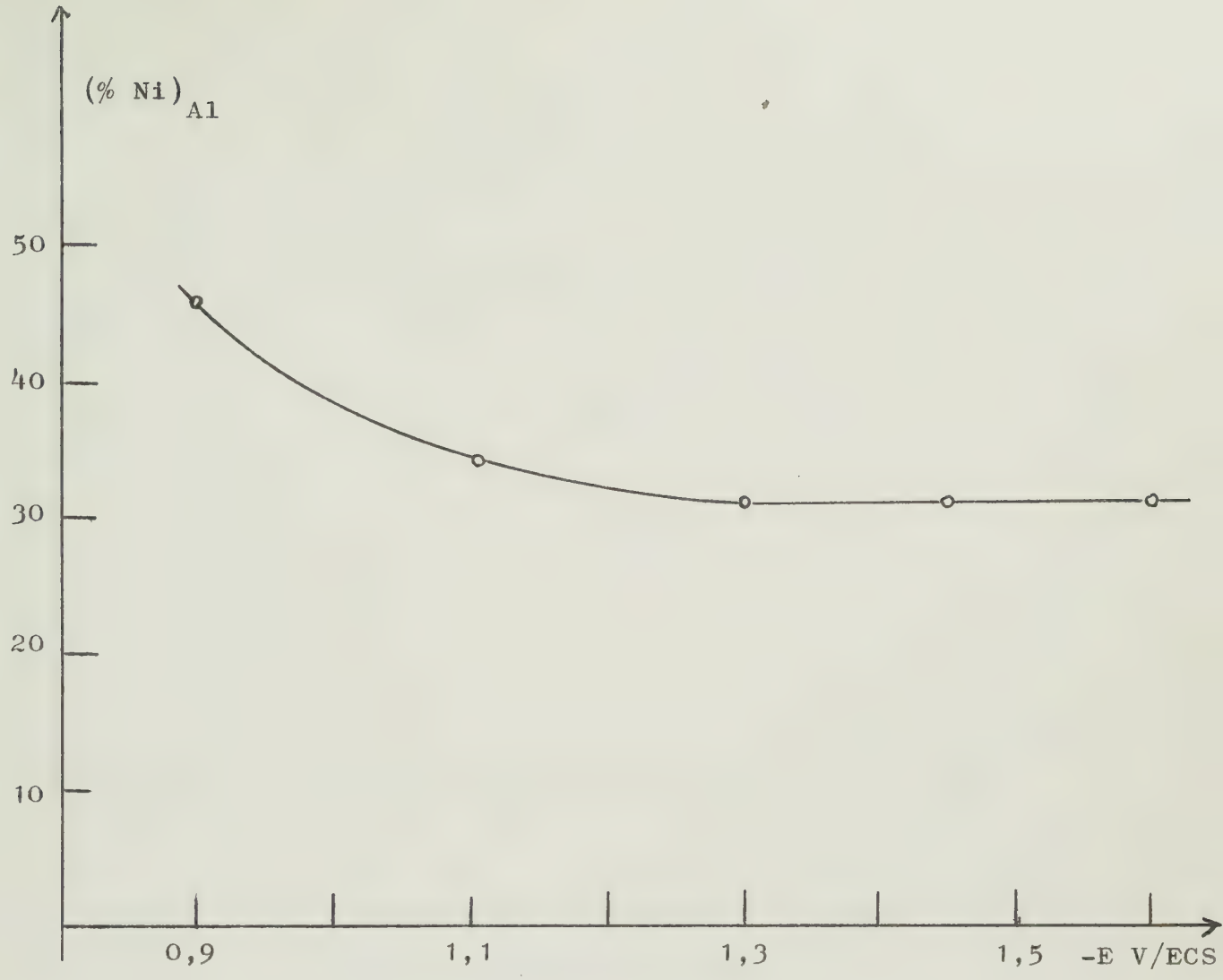


Figure 13 - Influence du potentiel de dépot

3 - 2 -3 Evolution des densités de courant

Potentiel -densité de courant sont deux variables liées. Le potentiel étant imposé, la densité de courant devient fonction des autres paramètres de l'électrolyse.

- Evolution de j au cours d'une électrolyse.

Le montage que nous avons réalisé, nous permet d'enregistrer la variation de la densité de courant en fonction du temps lors d'une électrolyse. Les courbes obtenues ont toutes la même allure (figure 14).

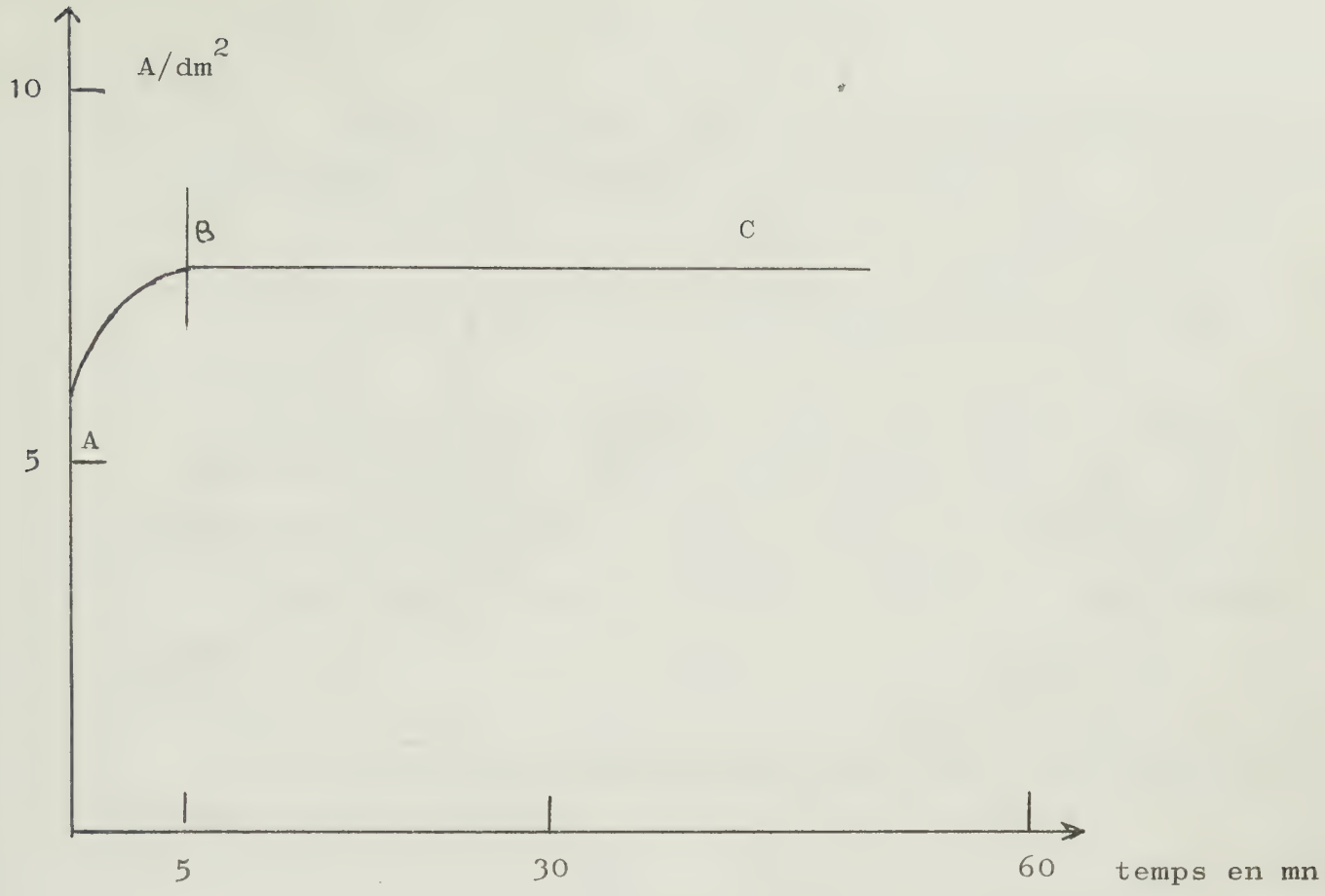


Figure 14 - Evolution de la densité de courant au cours d'une électrolyse

Elles présentent deux domaines :

- AB : croissance de la densité pendant environ 5 mn

Cette variation est due à une évolution de l'état de surface de l'électrode.

- BC : densité de courant constante au cours de l'électrolyse , conséquence d'un état stationnaire de la cathode et d'une variation très minime de $\left[Ni^{2+}\right] + \left[Fe^{2+}\right]$.

Ainsi les dépôts réalisés à potentiel imposé, le sont en même temps à densité de courant fixe.

- Variation de j en fonction de $\left[M^{2+}\right]$ et du pH.

Nous avons représenté les variations de i en fonction de $\left[M^{2+}\right]$ ($(M^{2+}) = (Ni^{2+}) + (Fe^{2+})$)(-figure 15). Le diagramme fait apparaître que le courant de réduction est globalement proportionnel à la concentration en ions métalliques.

D'autre part nous avons trouvé que j est indépendant de pH et de $\left[H_3BO_3\right]$.

Ceci confirme, ce que nous avons précédemment énoncé :

la réduction d'un mélange d'ions Ni^{2+}, Fe^{2+} ne se fait pas par l'intermédiaire de protons.

4 - CONCLUSION

En conclusion de ce premier chapitre, nous pouvons affirmer que dans les conditions ordinaires, le dépôt est de type anormal. Nous avons mis en évidence que les protons n'intervenaient pas dans le mécanisme de réduction des ions métalliques.

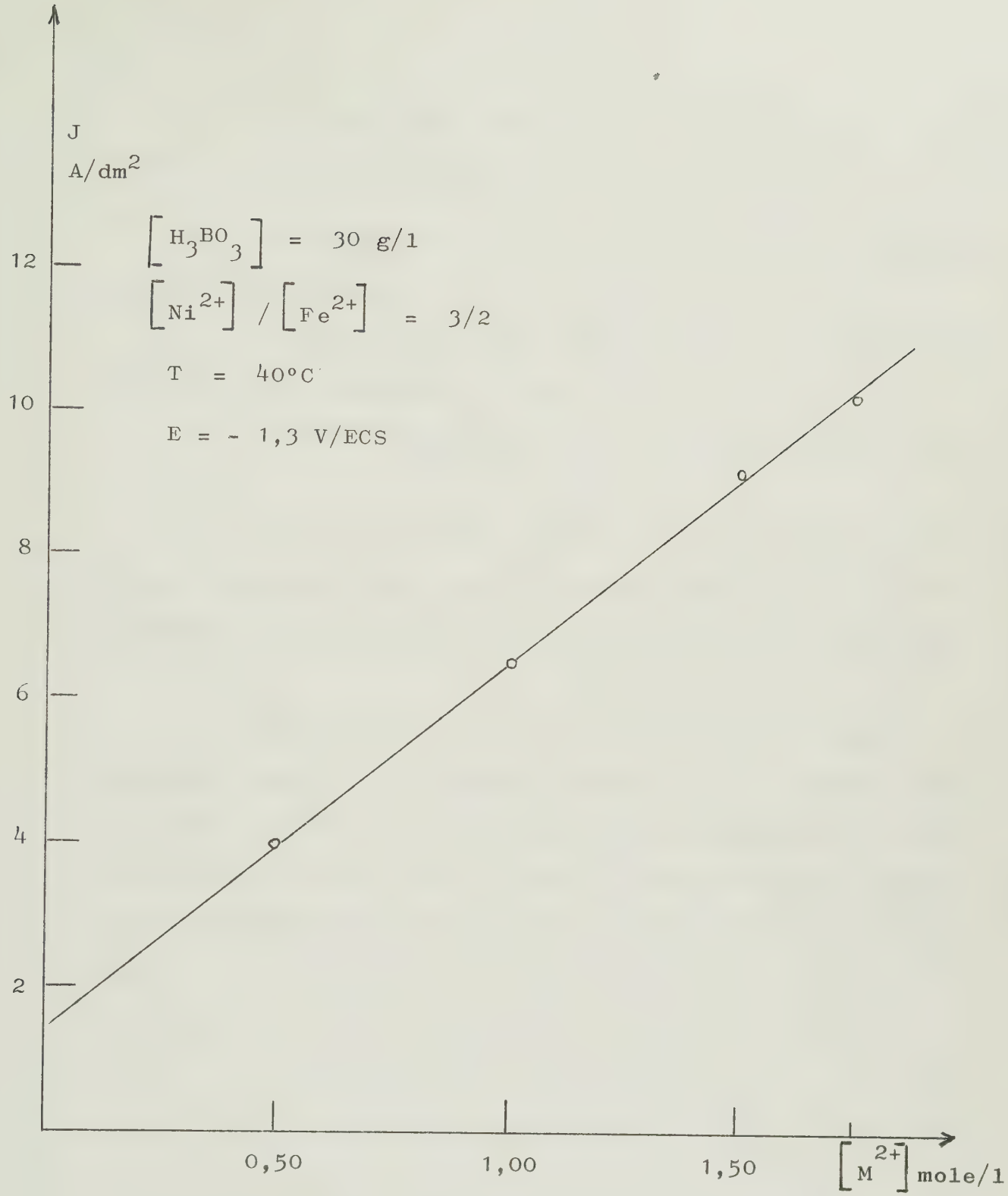


Figure 15 - Variation de la densité de courant en fonction de la concentration en ions métalliques

Il semble que les ions Fe^{2+} jouent le rôle d'inhibiteur vis à vis de la réduction des ions nickeleux.

Ceci est peut être dû à une évolution des coefficients de diffusion

- séparément, les coefficients de diffusion de Ni^{2+} et Fe^{2+} sont sensiblement égaux.

- dans le mélange, il y a diffusion simultanée.

Or les ions Ni^{2+} sont en fait sous la forme (Ni^{2+} , 6 H_2O) alors que les ions Fe^{2+} sont 4 fois solvatés.C'est pourquoi ils se trouvent défavorisés lors de la diffusion.

Dans toutes les électrolyses réalisées dans ce premier chapître, les alliages obtenus ont un aspect rugueux, ils sont généralement cassants ; c'est pourquoi nous avons orienté notre étude vers la mise au point de bains électrolytiques donnant des dépôts plus exploitables industriellement.

C H A P I T R E III

ETUDE DES DEPOTS D'ALLIAGE FE/Ni

REALISES EN MILIEU CHLORURE

Nous avons cherché des électrolytes conduisant à des dépôts possèdant de bonnes qualités plysiques (brillance, régularité, dureté).

Parallèlement aux travaux de COWLE (36) concernant les alliages CO-Ni, nous avons réalisé des électrolyses de bains contenant des ions chlorure. Devant les bons résultats obtenus, nous avons entrepris une étude systématique de ces bains.

Nous avons successivement étudié :

- L'influence de la concentration en Cl^-
- pour un électrolyte donné (8 M en Cl^-) :
  - influence de $\left[Ni^{2+}\right]/\left[Fe^{2+}\right]$
  - influence de la température

1 - INFLUENCE DE $[Cl^-]$

Nous avons mis en évidence l'influence de la concentration en (Cl^-) dans l'électrolyte sur la composition de l'alliage obtenu.

Pour cela, nous avons réalisé une série de dépôt à partir d'électrolytes dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 17.

Electrolyte	34	35	36	37
$[Ni]_o + [Fe]_o$ *		1 ion gramme/l		
$[Ni]_o / [Fe]_o$		4		
$[Cl^-]$ en ion g/l	2	4	6	8

Tableau 17

La concentration en ions chlorures est fixée par introduction de chlorure de lithium (produit d'origine MERCK).

Tous les électrolytes contiennent en outre de l'acide ascorbique de même que dans l'étude précédente

$$[AA] / [Fe]_o = 1/10$$

* $[Ni]_o$ et $[Fe]_o$ représentent le nickel et le fer sous toutes leurs formes dans l'électrolyte.

Toutes les électrolyses ont été faites à 25°C pour un potentiel cathodique de - 1,1 V/ECS.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 18, (voir figure n° 16).

Dépôt		34	35	36	37
Echantillon	1	43,2	52,3	63,5	71,5
	2	41,8	52,6	64,0	72,5
	3	44,0	52,4	63,0	72,5
	4	43,0	52,5	62,5	72,0
Moyenne (% Ni)$_{Al}$		43,0	52,5	63,2	72,1
Ecart type σ		0,98	0,15	0,70	0,52
Domaine α en %		1,6	0,25	1,1	0,85

Tableau 18

Il apparaît que les variations de la teneur en nickel est une fonction quasi linéaire de la concentration en chlorure dans le bain. Les chlorures tendent donc à diminuer le caractère anormal du dépôt. On peut admettre que complexant

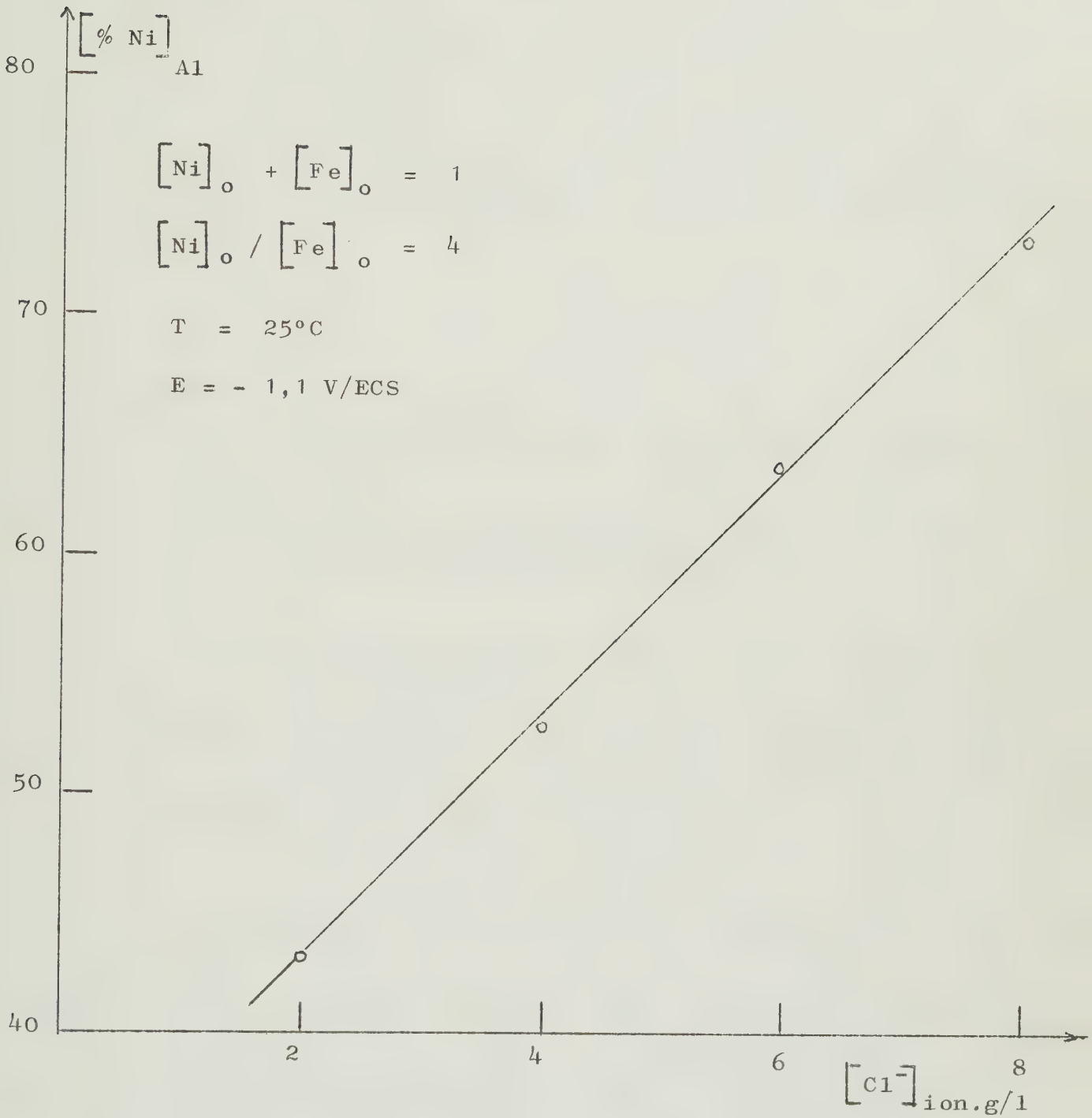


Figure 16 - Influence de la concentration en chlorure sur la composition de l'alliage.

les ions ferreux , ils retardent la cinétique de réduction de ceux-ci.

En effet le nickel ne donne pas de complexes avec les ions Cl^- alors que le fer ferreux peut donner $FeCl_4^{2-}$, $FeCl_6^{4-}$ selon la concentration en ions Cl^- . Toutefois, nous n'avons pu trouver de constantes d'équilibres dans la littérature.

2 - ETUDE DES ELECTROLYTES CONCENTRES EN CHLORURE

2 - 1 Influence de $\left[Ni^{2+}\right]/\left[Fe^{2+}\right]$

Nous avons repris l'étude que nous avons faite pour les bains "acide borique". Pour cela nous avons analysé une série de dépôts réalisés à partir d'électrolytes ayant les compositions données dans le tableau 19.

Electrolyte	38	39	40	41	42
$(Ni)_o + (Fe)_o$		1	ion gramme/litre		
$\left[Cl^-\right]$		6	ion gramme/litre		
$(Ni)_o$ % en poids	80,8	61,2	51,3	41,2	20,8

Tableau 19

Les conditions d'électrolyses sont les mêmes que précédemment :

- température 25°C
- potentiel cathodique - 1,1 V/ECS.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 20. La courbe (figure 17) est relativement plus proche de la référence AB que dans le milieu "acide borique". Le caractère anormal du dépôt est donc diminué. Afin de déterminer un coefficient de distribution, nous avons tracé la courbe $\left((Ni)/(Fe)\right)_{Al} = f\left((Ni)/(Fe)\right)_{el}$ (tableau 21 - figure 18).

Dépot		38	39	40	41	42
Echantillon	1	63,0	34,9	23,6	18,0	7,55
	2	63,0	33,4	22,8	17,3	7,55
	3	62,7	34,9	23,3	17,7	7,30
	4	62,9	34,4	23,4	17,7	7,40
Moyenne % Ni Al		62,8	34,4	23,3	17,7	7,45
Ecart type σ		0,20	0,76	0,87	0,26	0,13
Domaine α en %		0,35	1,25	1,40	0,45	0,20

Tableau 20

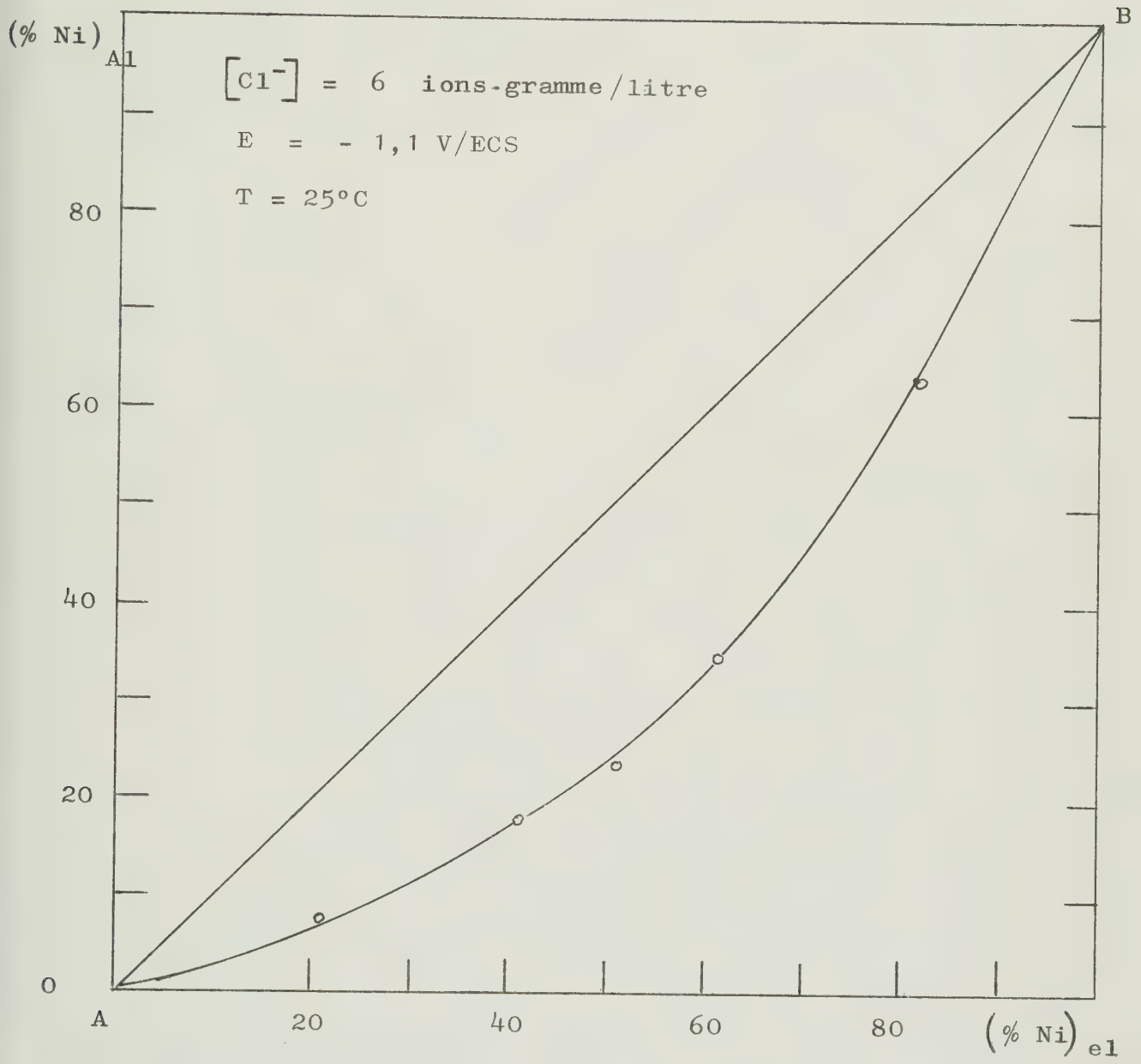


Figure 17 - Influence de la composition de l'électrolyte sur celle de l'alliage.

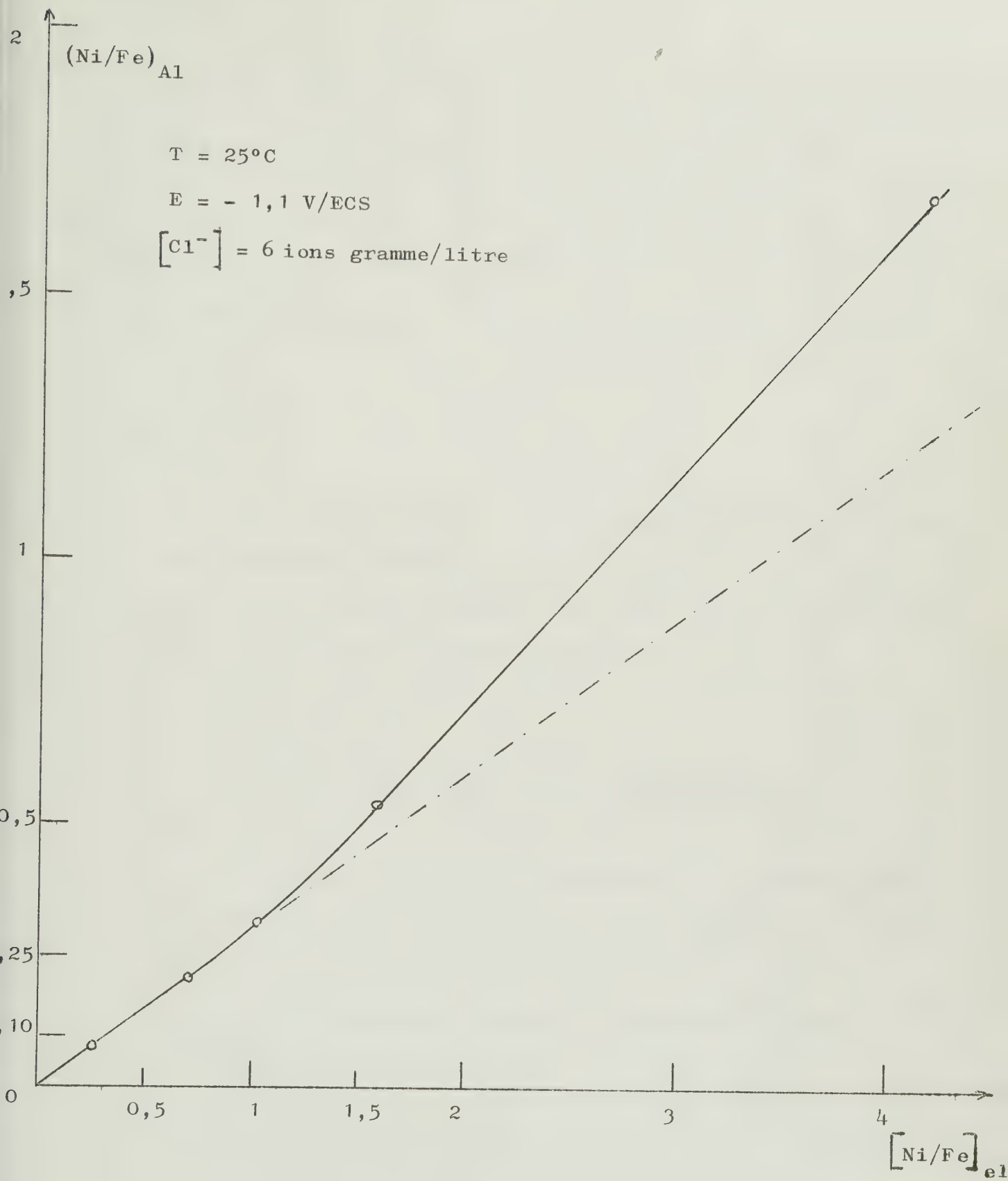


Figure 18 - Diagramme

$$(Ni/Fe)_{Al} = f\left[(Ni/Fe)_{el}\right]$$

Dépot	38	39	40	41	42
$(Ni/Fe)_{el}$	4,205	1,53	1,05	0,70	0,263
$(Ni/Fe)_{al}$	1,695	0,524	0,304	0,215	0,080

Tableau 21

La variation n'est pas linéaire. On ne peut pas par conséquent définir de coefficient de distribution. L'explication en est l'évolution des espèces réduites suivant les concentrations en nickel et en fer.

2 - 2 Influence de la température

Pour déterminer l'influence de la température, nous avons déposé une série d'alliage à différentes températures.

Le tableau 22 donne les caractéristiques des électrolyses.

Electrolyte	43	44	45	46
$(Ni)_o + (Fe)_o$		1 ion gramme/litre		
$(Ni)_o / (Fe)_o$		3/2		
$[Cl^-]$		8 ions gramme /litre		
Température °C	30	40	50	60

Tableau 22

Le potentiel d'électrode a été fixé à - 1,2 V/ECS

Les résultats que nous donnons dans le tableau 23 (figure 19) prouvent que la composition de l'alliage varie d'une manière très sensible entre 40 et 50°C. Entre ces deux valeurs, le type de dépôt change.

En effet, la teneur en nickel dans l'alliage est, à 60°C, supérieure à la concentration en Ni dans l'électrolyte : le dépôt est alors de type normal.

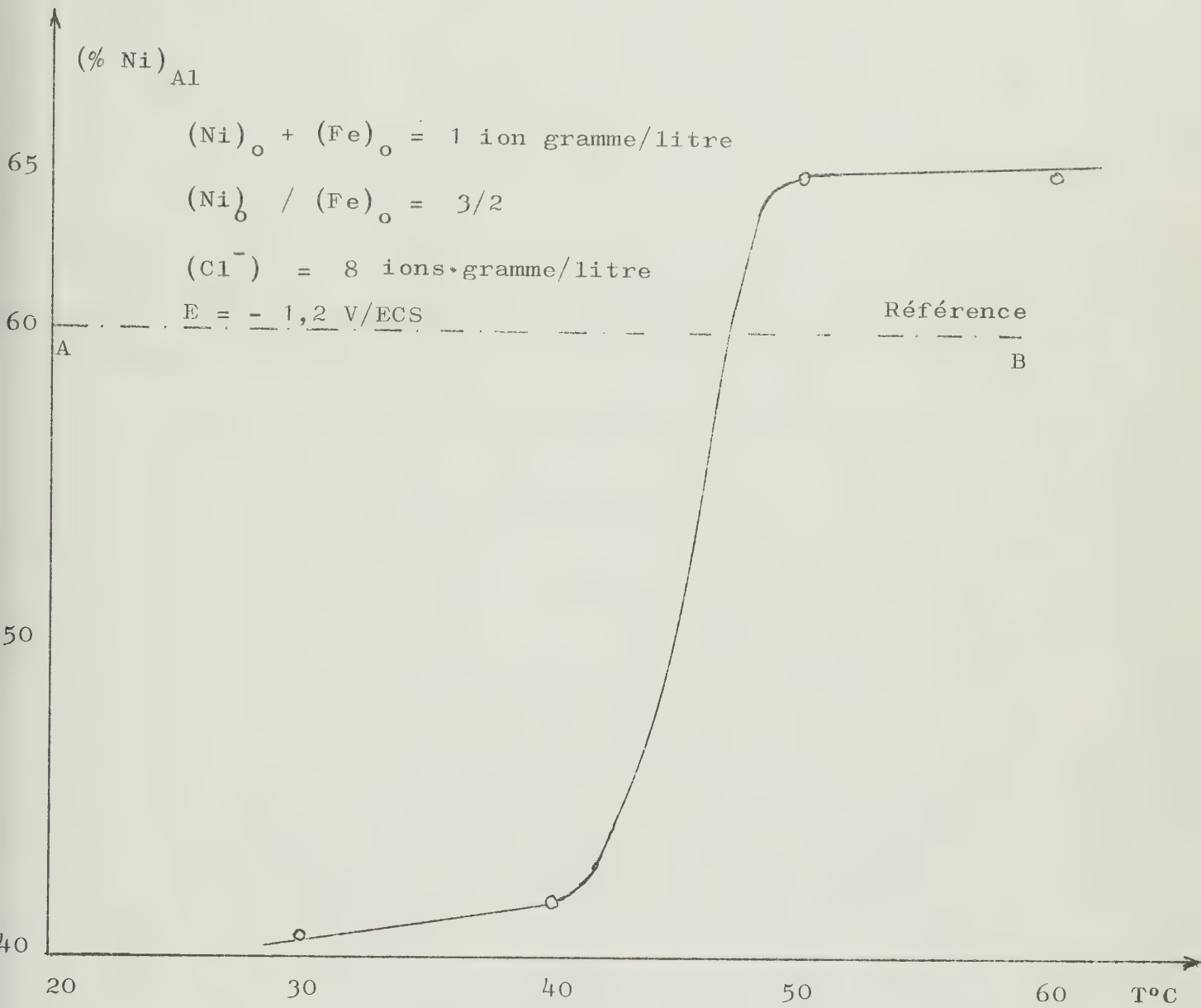


Figure 19 - Influence de la température sur la composition de l'alliage.

Alliage		43	44	45	46
Echantillon	1	40,0	42,1	65,0	65,2
	2	44,3	41,8	65,7	64,4
	3	39,8	43,0	65,5	65,8
	4	41,5	40,7	66,0	64,4
Moyenne $(\% Ni)_{Al}$		40,6	41,9	65,5	65,0
Ecart type σ		0,92	1,03	0,46	0,74
Domaine α en %		1,5	1,65	0,8	1,2

Tableau 23

3 CONCLUSION

Nous avons mis en évidence que le dépôt, d'alliage Fe/Ni pouvait dans certaines conditions prendre un caractère normal, ce en modifiant les espèces réduites à l'électrode.

Le milieu chlorure est un milieu excellent pour l'électrolyse. Tous les dépôts obtenus (avec un rendement de 96 - 100%) présentent un état de surface lisse et brillant, ils sont exploitables industriellement.

C H A P I T R E IV

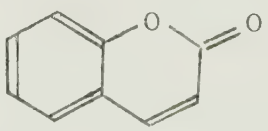
ETUDE DES DEPOTS D'ALLIAGE Ni/Fe
REALISES EN PRESENCE D'ADJUVANTS

1 - INTRODUCTION

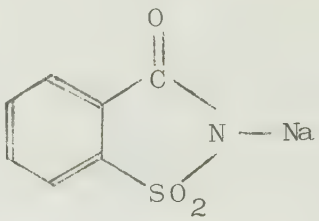
De nombreux adjuvants sont utilisés dans le domaine de la galvano plastie

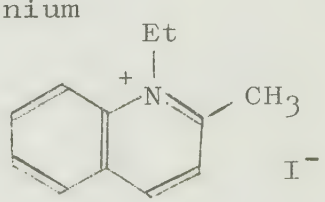
Nous avons essayé d'établir leur intérêt dans l'électrolyse des dépôts mixtes fer-nickel.

Nous avons choisi, en nous fondant sur la littérature, quelques brillanteurs parmi les plus utilisés :

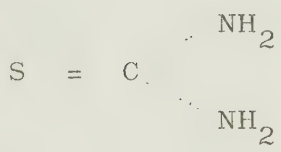
- la coumarine 

- le propyne-2, ol-1 $CH \equiv C - CH_2OH$

- le saccharinate de sodium 

- l'iodure de N-éthylquinaldinium 

- la thiourée



2 - INFLUENCE DES ADJUVANTS

Nous avons réalisé une série de dépôts à partir de bains contenant à chaque fois un adjuvant différent en concentration 2,6 10^{-3}M. Le tableau 24 donne les caractéristiques des électrolytes.

Electrolyte	47	48	49	50	51
$[Ni^{2+}]+[Fe^{2+}]$	1 ion gramme/litre				
$[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}]$	1				
$(H_3\ BO_3)$	30 g/1				
pH 25°C	1,65				
Adjuvant utilisé	coumarine	propynol	saccharinate de Na	I de N-éthyl-quinaldinium	Thiourée

Tableau 24

Tous les électrolytes contiennent en outre de l'acide ascorbique.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

- Température 57,5°C
- Potentiel de dépôt -1,4 V/ECS

Les résultats donnés dans le tableau 25 font apparaître que du point de vue analytique, les adjuvants se classent en deux catégories.

N Dépôt		47	48	49	50	51
Adjuvant utilisé		Coumarine	Propynol	Sac. de Na	I. de N-éthyl qui.	Thiourée
échantillon	1	30,1	30,9	26,5	24,4	44,8
	2	30,7	31,3	27,0	25,1	46,3
	3	30,9	32,1	27,0	24,4	46,3
	4	30,0	30,5	26,5	24,7	45,0
Moyenne (% Ni)	Al	30,4	31,2	26,7	24,7	45,6
Ecart-type		0,48	0,75	0,38	0,38	0,89
Domaine		0,8	1,2	0,6	0,6	1,4

Tableau 25

Remarque : La valeur de (Ni%)al, sans adjuvant est de 35,2 (calculé théoriquement à partir du coefficient de distribution.)

Dans la première se classe : la coumarine, le propynol, la saccharinate de sodium, l'iodure de N-éthylquinaldinium.

Ces adjuvants tendent à renforcer le caractère anormal du dépôt.

Dans la deuxième catégorie, on trouve seulement parmi les adjuvants testés, la thiourée qui augmente très sensiblement la teneur en nickel dans l'alliage.

D'autre part, comme nous le montrerons plus en détail dans l'annexe I, l'état de surface des alliages obtenus est aussi fonction de l'adjuvant utilisé. Tous les adjuvants de la première catégorie aboutissent à des dépôts certe brillants, mais peu lisses et où les tensions internes sont certainement grandes. Au contraire les alliages obtenus en présence de thiourée sont lisses, brillants.

Ainsi donc, la thiourée se révèle être l'adjuvant idéal tant par son action analytique (elle diminue le caractère anormal du dépôt) que par son action sur l'état physique du dépôt.

Ceci nous a conduit à étudier en détail les bains contenant de la thiourée.

3 - ETUDE DES BAINS CONTENANT DE LA THIOUREE

3-1 Influence de la concentration en thiourée

Après avoir reconnu le caractère spécial du rôle de la thiourée, nous avons cherché qu'elle était sa limite d'action. Pour se faire, nous avons réalisé une série de dépôts à partir d'électrolyte où le paramètre était la concentration en thiourée.

Les caractéristiques des catholytes sont rassemblées dans le tableau 26.

Electrolyte	52	53	54	55	56
$[Ni^{2+}] + [Fe^{2+}]$	1 ion gramme/litre				
$[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}]$	3/2				
$[H_3 BO_3]$	30 g/l pH = 1,65				
[Thiourée] mg/l	10	30	50	200	800

Tableau 26

La température au cours du dépôt des alliages a été maintenue à 40°C.

Le potentiel de la cathode a été fixée à - 1,4V/ECS.

Les résultats des analyses (tableau 27) montrent que, pour des concentrations en thiourée supérieures à 0,05g/1 les alliages obtenus présentent la même composition voisine de 40% de Nickel.

Lorsque 1'on examine 1'aspect des dépôts obtenus, on constate que c'est seulement pour une concentration supérieure ou égale à 0,20 g/1 que le dépôt est parfaitement régulier et brillant.

Mais si la concentration devient trop grande (0,40g/1), les alliages obtenus perdent leur brillance.

En conclusion, nous avons admis que la quantité de 0,20 g/1 de thiourée est la plus adaptée au dépôt électrolytique d'alliage Fe/Ni. C'est cette concentration que nous avons utilisée pour le reste de l'étude.

Dépôt	52	53	54	55	56
[Thiourée] mg/l	10	30	50	200	300
Echantillon 1	32,8	35,3	40,0	40,3	39,5
Echantillon 2	32,1	34,5	37,0	39,2	38,8
Echantillon 3	32,5	35,4	39,7	40,7	40,2
Echantillon 4	33,6	34,9	39,3	39,9	39,6
Moyenne (% Ni) $_{Al}$	32,9	35,0	39,2	40,0	39,6
Ecart-type σ	0,67	0,45	1,50	0,70	0,32
Domaine α en %	1,1	0,7	2,4	1,1	0,5

Tableau 27

3-2 Influence de la température

Nous avons vu précédemment qu'une augmentation de la température de l'électrolyte diminue le caractère anormal du dépôt. Nous avons cherché à nous approcher le plus possible d'un coefficient de distribution égal à 1.

Pour cela, nous avons réalisé un ensemble de dépôts à des températures différentes à partir d'électrolytes identiques.

Le tableau 28 donne les caractéristiques des électrolyses.

	57	58	59	60	61	62
$[Ni^{2+}] + [Fe^{2+}]$	1 ion gramme/litre					
$[Ni^{2+}]/[Fe^{2+}]$	3/2					
$[H_3 BO_3]$	30 g/l					
pH à 25°C	1,65					
[Thiourée]	0,2 g/l					
T °C	25	35	40	45	54	57,5

Tableau 28

Le potentiel de dépôt a été fixé à - 1,4 V/ECS.

Les résultats que nous avons obtenus (tableau 29) montrent une variation linéaire de la teneur en Ni en fonction de la température. C'est pour une température de 60°C que le dépôt prend un caractère normal. Toutefois l'incertitude sur la courbe étant grande, dans ce domaine, nous avons décidé de limiter la température à 57,5°C pour le reste de l'étude.

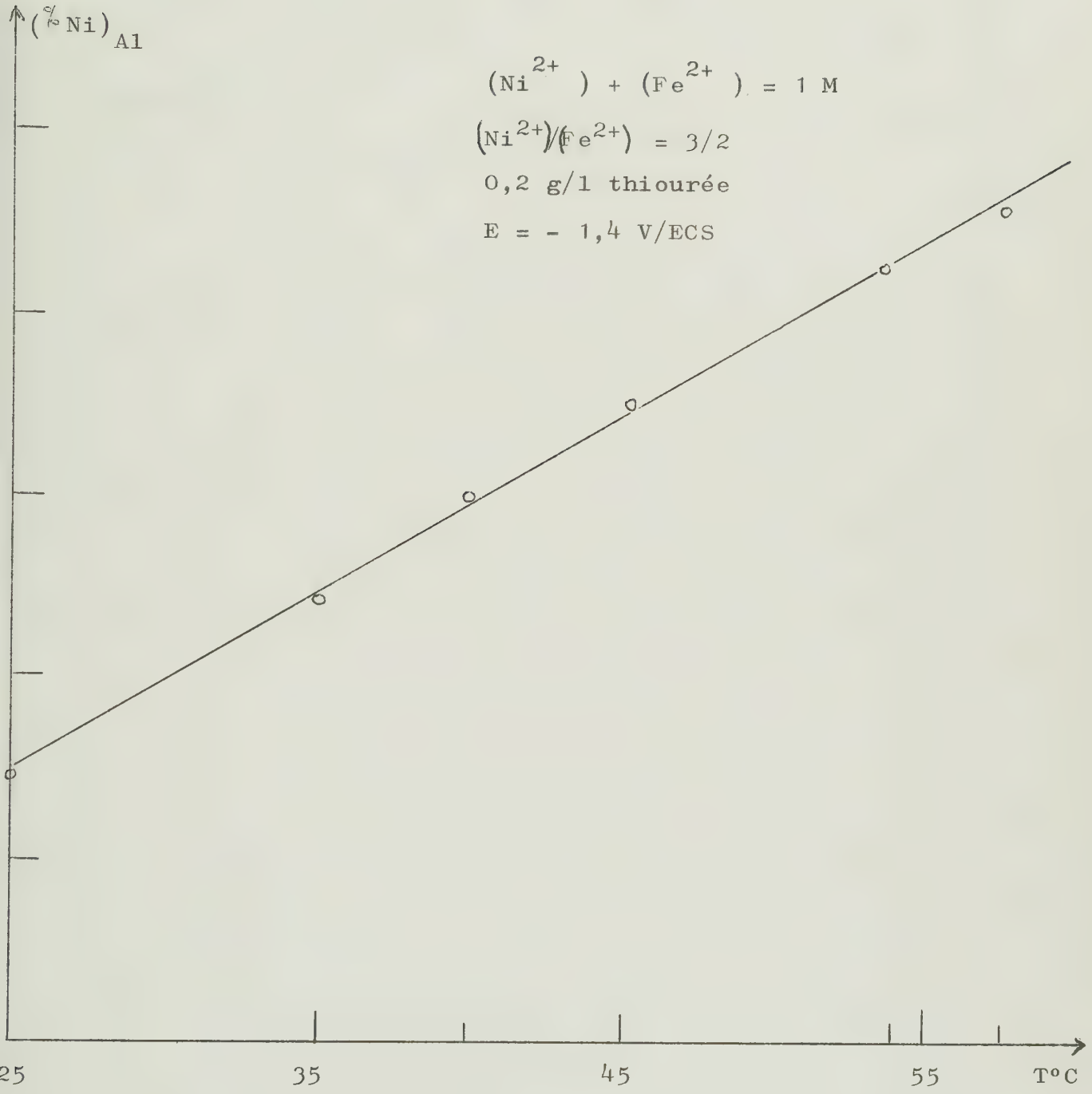


Figure 20 - Influence de la température sur la composition de l'alliage

Dépôt		57	58	59	60	61	62
Echantillon	1	23,9	33,7	40,3	43,2	52,5	56,3
	2	24,1	34,1	39,2	43,1	51,5	56,8
	3	23,1	34,7	40,7	42,1	52,3	55,3
	4	25,0	33,1	39,9	44,3	53,5	55,8
Moyenne (% Ni)$_{Al}$		24	33,9	40,0	43,2	52,3	56,0
Ecart type σ		0,85	0,73	0,70	0,94	0,97	0,75
Domaine α en %		1,35	1,2	1,15	1,5	1,55	1,2
Dc		0,200	0,320	0,424	0,480	0,694	0,800

Tableau 29

3 - 3 Influence de $\left[Ni^{2+}\right]/\left[Fe^{2+}\right]$

L'un des paramètres principaux qui intervient au cours des dépôts potentiostatiques d'alliage Fe/Ni est le rapport $\left[Ni^{2+}\right]/\left[Fe^{2+}\right]$.

Afin de déterminer que devenait son influence dans les bains contenant de la thiourée, nous avons réalisé une série de dépôts à partir de bains électrolytiques présentant les caractéristiques suivantes : (tableau 30)

Electrolyte	64	65	66	67	68
$\left[Ni^{2+}\right] + \left[Fe^{2+}\right]$	1 ion gramme/litre				
$\left[H_3\ BO_3\right]$	30 g/1				
pH à 25°C	1,65				
[Thiourée]	0,2 g/1				
$\left[Ni^{2+}\right]$ ion g/litre	0,80	0,75	0,60	0,50	0,20
(% Ni^{2+}) en poids	80,8	75,7	61,2	51,3	20,8

Tableau 30

Condition de dépôts

- Température 57,5°C
- Potentiel cathodique - 1,4 V/ECS

Les résultats que nous avons obtenus (tableau 31, figure 22) font apparaître que, à cette température, le caractère anormal du dépôt est très réduit, en effet la courbe obtenue est très proche de la référence AB . La courbe qui représente les résultats trouvés à partir de bain sans thiourée, nous permet de comparer les différentes compositions .

Dépôt		64	65	66	67	68
Echantillon	1	76,2	71,6	56,3	44,5	16,5
	2	77,7	72,4	56,8	46,3	17,8
	3	76,3	71,0	55,8	46,3	18,3
	4	78,0	70,4	55,3	44,9	18,0
Moyenne (% Ni)$_{Al}$		77,1	71,4	56,0	45,6	17,5
Ecart type σ		1,03	0,79	0,70	0,89	0,88
Domaine α en %		1,65	1,25	1,1	1,4	1,4

Tableau 31

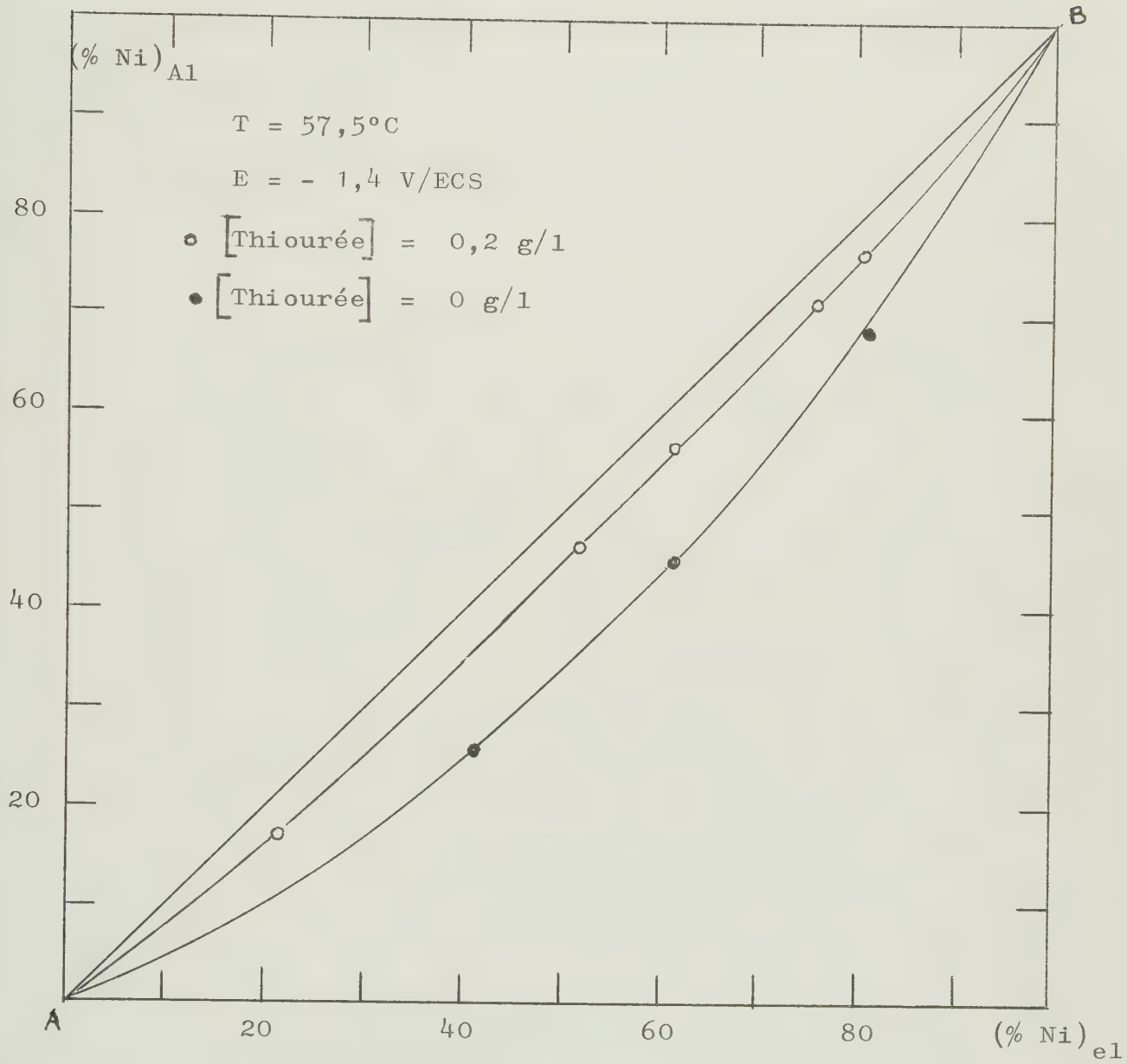


Figure 22 - Influence de la composition de l'électrolyte sur celle de l'alliage

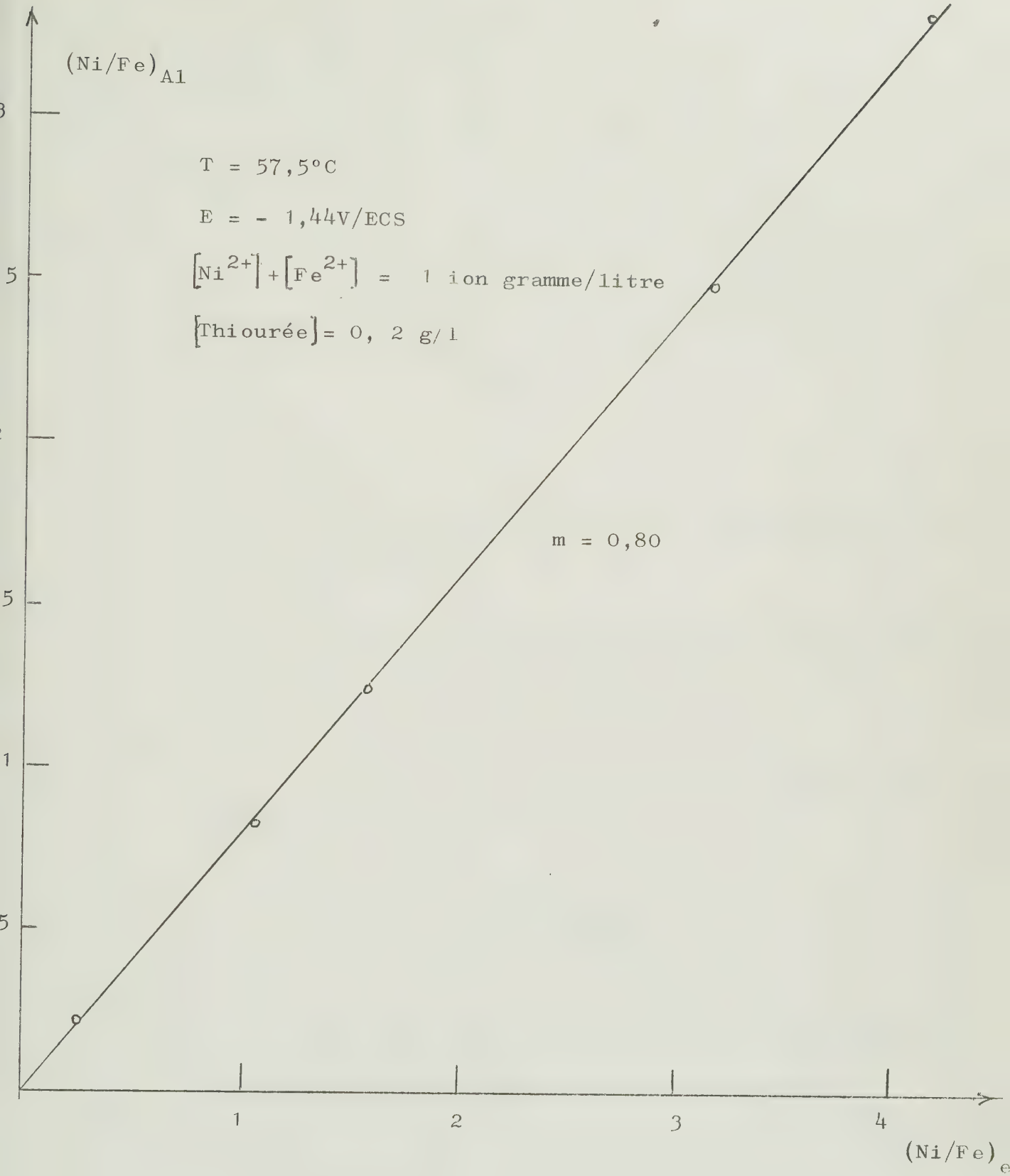


Figure 23 - Diagramme

$$(Ni/Fe)_{Al} = f\left((Ni/Fe)_{el}\right)$$

$\left(\left[Ni^{2+}\right] / \left[Fe^{2+}\right]\right)_{el}$	4,20	3,15	1,58	1,05	0,267
$(Ni/Fe)_{al}$	3,35	2,50	1,275	0,835	0,212
Dc	0,800	0,795	0,807	0,795	0,805

Tableau 32

L'introduction de thiourée dans l'électrolyte augmente la teneur en Ni de 10 à 15%.

- Nous avons tracé les variations de $(Ni/Fe)_{al}$ en fonction de $(Ni^{2+}/Fe^{2+})_{el}$. (tableau 32 et courbe 23).

Les variations sont linéaires, ce qui nous permet de calculer le coefficient de distribution

$$Dc = \frac{(Ni/Fe)_{al}}{\left[(Ni^{2+})/(Fe^{2+})\right]_{al}}$$

La valeur expérimentale trouvée est de 0,80. Valeur qui est caractéristique de l'adjuvant et de la température.

3 - 4 Influence du pH

Nous avons vérifié que le pH n'avait pas plus d'influence que dans les bains ne contenant pas de thiourée.

Tous les dépôts réalisés pour cette étude l'ont été à 57,5°C sous une tension de - 1,4 V/ECS . Le tableau n° 33 donne les caractéristiques des électrolytes utilisés

Nous avons rassemblés ces résultats dans le tableau 34. Ils prouvent que le pH n'a pas d'influence supérieure à celle que nous avons précédemment mise en évidence.

Nous pouvons donc en déduire que les ions H^+ n'ont qu'un rôle très réduit lors de l'électrolyse.

Electrolyte	69	70	71	72
pH à 25°C	1,20	2,90	3,80	4,75
$[Ni^{2+}]$	0,50 ion gramme/litre			
(Fe^{2+})	0,50 ion gramme/litre			
(H_3BO_3) g/l	30 g/l			
(Thiourée)	0,2 g/l			

Tableau 33

N° Dépôt		69	70	75	72
Echantillon	1	44,5	47,2	44,2	39,1
	2	46,3	46,2	42,5	39,7
	3	46,3	44,6	41,5	41,5
	4	44,9	44,5	43,4	42,4
Moyenne (% Ni)$_{Al}$		45,5	45,6	42,9	40,7
Ecart type σ		1,03	1,42	1,26	1,85
Domaine α en %		1,65	2,3	2,0	2,9

Tableau 34

3 - 5 Conclusion

La thiourée a une influence considérable au cours des électrolyses d'un mélange Ni^{2+} + Fe^{2+}.

Son action reste toutefois difficile à expliquer.

Une étude des densités de courant nous a montré qu'elle ne modifiait pas le courant total de réduction. Elle n'affecte par conséquent que les courants partiels.

Plusieurs hypothèses peuvent être suggérées :

- formation d'un complexe entre le nickel et la thiourée (ou ses produits de décomposition) plus facilement réductible.
- catalyse de la réduction de Ni^{2+} par HS^-
- diminution de la polarisation du nickel

Notre étude ne nous permet pas de conclure.

Notons toutefois que, à la concentration employée, la thiourée est un inhibiteur lors du dépôt de Ni seul.

Nous avons mis en évidence l'influence de la température et celle du rapport $(Ni^{2+})/(Fe^{2+})$. Nous avons trouvé que le coefficient de distribution est constant pour une température donnée et indépendant de $(Ni^{2+})/(Fe^{2+})$.

Ce résultat va nous permettre de déterminer les conditions stationnaires.

4 - CONDITIONS STATIONNAIRES

La teneur en nickel de l'alliage est, nous l'avons montré au cours de l'étude, une fonction de plusieurs variables qui sont :

- T °C la température
- (Ni^{2+}) = concentration en nickel dans l'électrolyte = x
- C = $\left[Fe^{2+}\right] + \left[Ni^{2+}\right]$
- mo g/l d'adjuvant
- Mo g/l H_3BO_3
- E = potentiel de dépot

En résumé

$Y = f(T, x, C, mo, Mo, E)$

Y étant la teneur en Ni dans l'alliage

$= f'_T\ dT + f'_x dX + f'_C dC + f'_{mo} dmo + f'_{Mo} dMo + f'_E dE$

Les variables étant indépendantes.

- mo représente la concentration en thiourée, nous avons vu que $f'_{mo} = 0$ autour de la valeur utilisée
- Mo = $\left[H_3BO_3\right]$ = Cte dMo = 0
- dE = 0 potentiel contrôlé
- C n'est pas pris comme paramètre dC ≃ 0

Il vient donc

$$dy = f'_T \, dT + f'_x \, d_x$$

Pour atteindre f'_T et f'_x, nous avons tracé les réseaux de courbe $Y = f(x)$ pour différentes températures, et $X = f(T)$ à différentes concentrations en nickel dans l'électrolyte.

Les courbes ont été obtenues à partir du coefficient de distribution constant pour une température donnée.

Il nous a donc suffit de trouver expérimentalement la variation du coefficient de distribution en fonction de la température pour obtenir les deux réseaux nécessaires.

1 - Réseau $y = f(x)$ paramètre T figure 24

L'étude de ce réseau nous montre que pour $Y > 40\%$, f'_x est d'autant plus faible que T est grand.

Par contre pour $Y < 40\%$ f'_x est plus faible pour T plus petit.

2 - Réseau $y = f(T)$ paramètre x figure 25

Le réseau est formé de droites pour $T < 60°C$. Les pentes de ces droites sont :

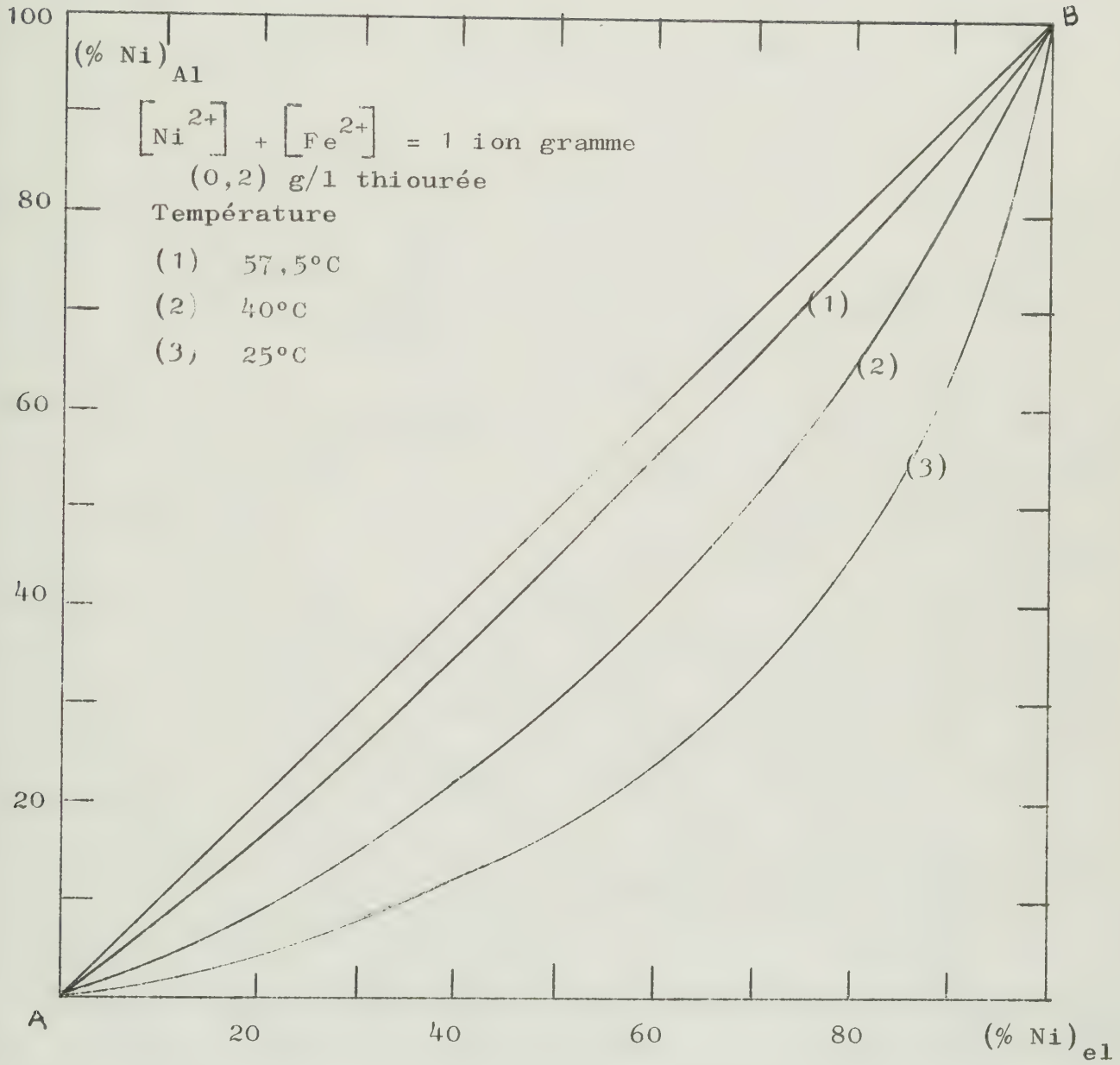


Figure 24 -

Variation de la composition de l'alliage en fonction de la température.

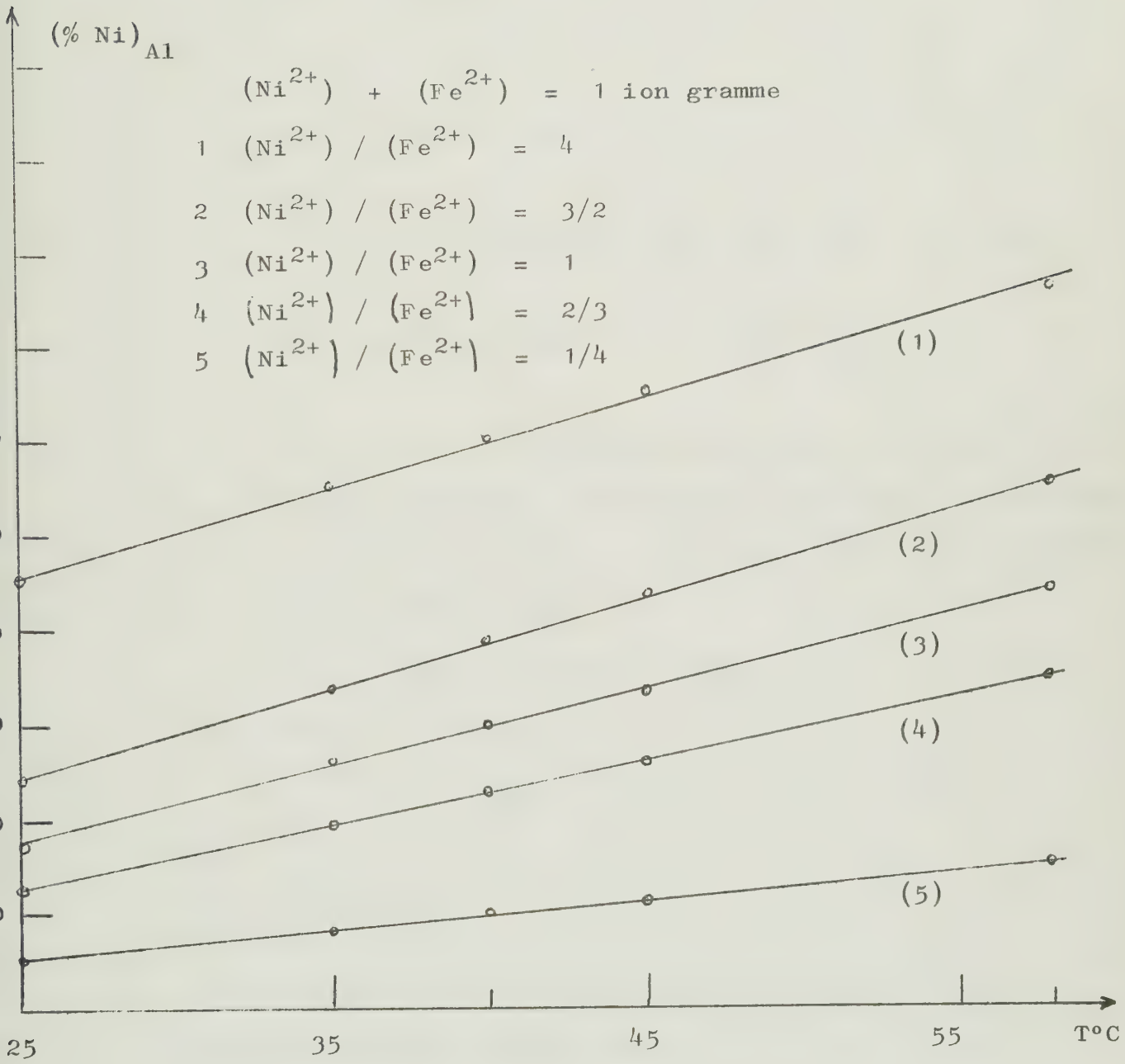


Figure 25 - Influence de la composition de l'électrolyte sur celle de l'alliage

f'_T = 0,93 pour x = 0,60 Dc = 1,58

f'_T = 0,80 pour x = 0,50 Dc = 1,05

f'_T = 0,70 pour x = 0,40 Dc = 0,70

f'_T = 0,33 pour x = 0,20 Dc = 0,326

f'_T est donc d'autant plus faible que x est petit.

Ceci fait apparaître le résultat suivant.

Pour obtenir des alliages contenant plus de 40% de Ni, la température devra être toujours maintenue au voisinage de 50°C de manière à avoir la plus petite concentration possible en nickel dans le bain.

Ainsi pour obtenir un alliage 48 - 52 plusieurs conditions sont possibles.

(1) T = 49°C (Ni^{2+}) = 0,60

(2) T = 25°C $\left[Ni^{2+}\right]$ = 0,80

D'après les valeurs trouvées de f'_x et f'_T , les conditions (1) sont préférables.

Par contre, pour obtenir un alliage contenant moins de 40% de Ni, on devra se placer à des températures plus faibles afin de pouvoir augmenter la concentration en Ni^{2+}

dans l'électrolyte.

Ex : pour obtenir un 36·64 , les conditions (1) et (2) sont possibles.

(1) - T = 47°C $\left[Ni^{2+}\right]$ = 0,50

(2) - T = 36,5°C $\left[Ni^{2+}\right]$ = 0,60

mais les conditions (2) sont préférables.

A N N E X E I

MICROGRAPHIES

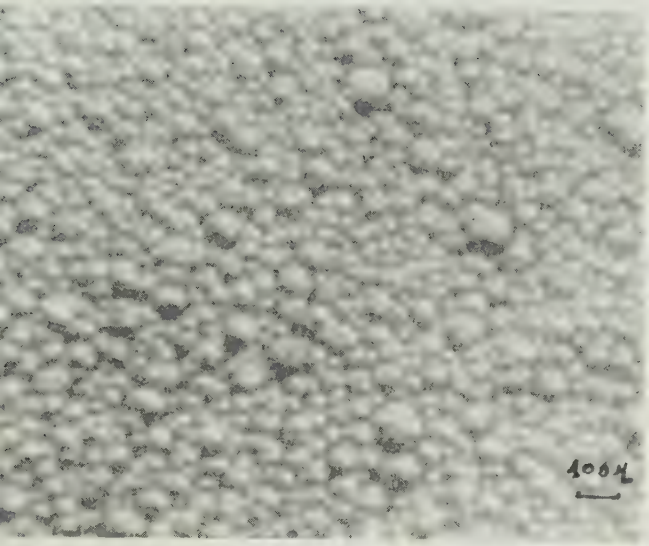
Les micrographies que nous avons réalisées sont celles des alliages obtenus à partir d'électrolytes contenant différents adjuvants . (Série 47 à 51).

Elles montrent le caractère spécial des alliages réalisés en présence de thiourée (photo n° 1)

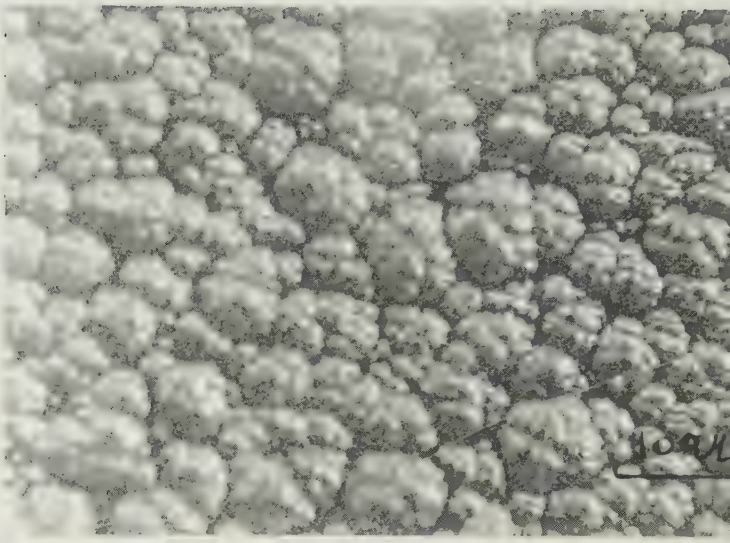
La surface est en effet formée de monticules de 50 μ environ de longueur eux-mêmes constitués par des demi-sphères de 5 à 10 μ .

Dans tous les autres cas, la surface est beaucoup moins régulière. Les irrégularités atteignent 200 ou 300 μ .

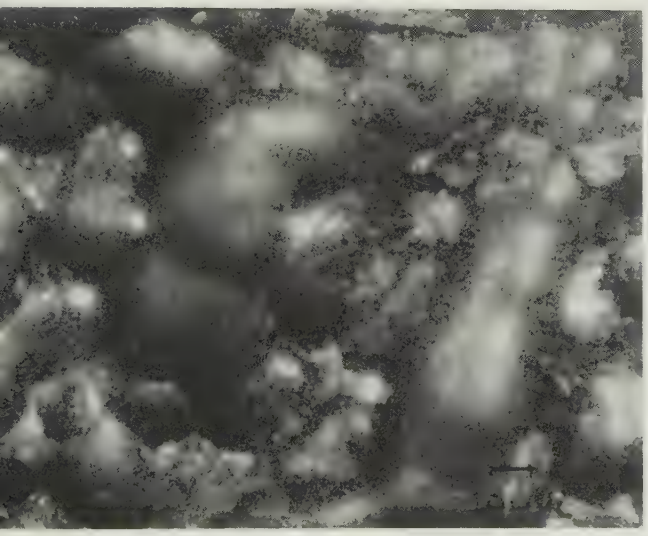
Les microphotographies nous permettent de mettre en évidence le rôle particulier de la thiourée, mais ne peuvent nous amener d'autres renseignements.



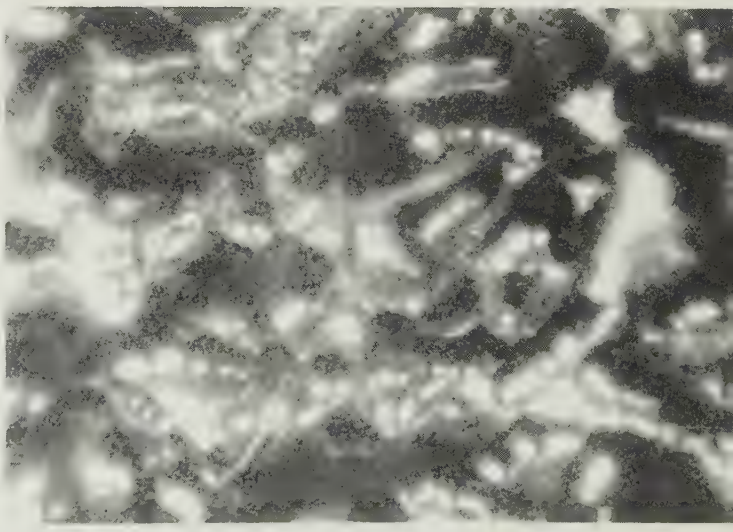
rface brute d'alliage obtenu avec comme adjuvant THIOURÉE. Ech. 5,5mm. = 100 µ



Surface brute d'alliage obtenu avec comme adjuvant la THIOURÉE. Ech. 15,5 mm. = 100 µ

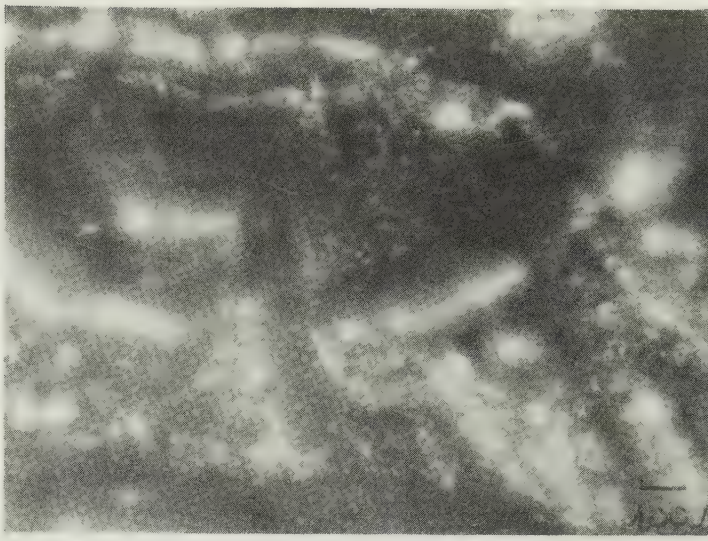


face brute d'alliage obtenu avec comme adjuvant COUMARINE. Ech. 5,5mm. = 100 µ



Surface brute d'alliage obtenu avec comme adjuvant le PROPYNOL. Ech. 5,5mm. = 100 µ

ce brute d'alliage obtenu avec comme adjuvant ACCHARINATE de sodium. Ech. 5,5mm. = 100 μ



Surface brute d'alliage obtenu avec comme adjuvant l'iodure de N- éthylquinaldinium. Ech. 5,5mm. = 100 μ

A N N E X E II

R A Y O N S X

Afin de déterminer la structure de certains alliages parmi tous ceux réalisés au cours de cette étude, nous avons procédé à la détermination des paramètres cristallins par rayons X.

Les diagrammes de DEBYE-SCHERRER ont été réalisés au laboratoire de Monsieur LENGLET que nous tenons à remercier.

Le tableau 35 regroupe tous les résultats.

Ceux-ci nous permettent d'affirmer que dans tous les cas examinés, nous avons obtenude véritables alliages et non des codépôts.

Selon la teneur en Ni, il existe deux domaines de cristallisation :

- domaine α : réseau cristallin cubique centré paramètre en moyenne 2,87 $\pm$ 0,01 A°. La teneur en nickel est inférieure à 35 %.

Dépôt	$Ni^{2+}+Fe^{2+}$ M	Ni^{2+}/Fe^{2+}	Cl^-	H_3BO_3 en g/l	Adjuvant	T de dépôt	% Ni	Paramètre RX
11	1,75	3/2	2	30		40°C	26,3	2,86 ± 0,01
22	1	4	2	30		30°C	50,3	3,57 ± 0,01
31	1	4	2	30		25°C	60,2	3,57 ± 0,01
38	1	4	6			25°C	62,8	3,56 ± 0,01
39	1	3/2	6			25°C	34,4	2,86 ± 0,01
40	1	1	6			25°C	23,3	2,86 ± 0,01
41	1	2/3	6			25°C	17,7	2,86 ± 0,01
42	1	1/4	6			25°C	7,45	2,86 ± 0,01
47	1	1	2	30	coumarine	57,5°C	30,4	$2,872 < a < 2,877$
48	1	1	2	30	Propynol	57,5°C	31,2	$2,872 < a < 2,877$
49	1	1	2	30	sac. de Na	57,5°C	26,7	$2,872 < a < 2,877$
50	1	1	2	30	N-éthyl quinald.	57,5°C	24,7	$2,872 < a < 2,877$
51	1	1	2	30	thiourée	57,5°C	45,6	3,605 ± 0,005

- Domaine γ : cubique face centrée. Les paramètres cristallins trouvés varient de 3,55 à 3,60 A° en fonction de la teneur en Ni. Les résultats trouvés sont en bon accord avec ceux proposés par OWEN et SULLY (37) et SETTE et FOOTE (38).

- Nous n'avons jamais obtenu d'alliages présentant les 2 phases en équilibre.

Les valeurs données dans le tableau 34 sont relativement peu précises.

Ceci est dû au fait que le diagramme DEBYE-SCHERRER est formé de raies diffuses qui peuvent avoir plusieurs causes :

- non homogènéité dans la composition de l'alliage.
- Distorsion du réseau due aux tensions internes.
- Petits grains

Les deux dernières raisons sont les plus vraisemblables. La non-homogènéité est à rejeter, en effet des microsondages des alliages réalisés au laboratoire de recherche "Le Nickel" assure l'homogènéité à l'échelle de 3 μ.

B I B L I O G R A P H I E

Thomas FEARN	Méthod of depositing alloys of nickel and ions by electricity - British patent 2266 (1871).
THOMPSON	Trans. Am. Electrochem. Soc., 44, 1923 p. 359
THOMAS et BLUM	Trans. Electrochem. Soc., 52, 1927 p. 271
S. GLASSTONE	Trans. Faraday Soc. 19, 1924 p. 574
S. GLASSTONE	J. Chem. Soc. 129, 1926, p. 2887
S. GLASSTONE	J. Chem. Soc. 129, 1926, p. 2897
S. GLASSTONE et T.E. SYMES	Trans. Faraday Soc. 23, 1927 p. 213
S. GLASSTONE et T.E. SYMES	Trans. Faraday Soc. 24, 1928 p. 370
F. MARSCHAK, D. STEPANOW et C. BELSAKOWA	Z. Elektrochem 40 341-344 (1934)
F. MARSCHAK, D. STEPANOW et L. LEWIUS	Z. Elektrochem.41 596-597 1935
D. STEPANOW, F MARSCHAK, N. BALASCHOWA et W. KABANOWA	Z. Elektrochem.41 597-599 1935
F. MARSCHAK et D. STEPANOW	Z. Elektrochem.41 599-602 1935
E. RAUB et E. WALTER	Probierants Edelmetalle staatl. höheren Fachschule Schwäb. Gmünd 9 17-21 1935
E. RAUB et E. WALTER	Z. Elektrochem. 41, 169 (1935)
E. RAUB	Probierants Edelmetalle staatl höheren Fachshule Schwab. Gmünd 9 1-8 1935

- K. AOTANI — J. Japon. Inst. Metals B 14 n° 5 52-55 (1950)

- K. AOTANI — J. Japon Inst. Metals B 14 n° 5 55-58 (1950)

- K. AOTANI — J. Electrochem. Soc. Japan 20, 81-34 (1952)

- K. AOTANI — J. Electrochem. Soc. Japan 20, 88-91 (1952)

- K. AOTANI — J. Electrochem. Soc. Japan 20, 611-614 (1952)

- K. AOTANI — J. Electrochem. Soc. Japan 21, 180-183 (1953

- N.V. KOROVIN — Zhur. Neorg. Khim. 2, 2259-2263 (1957)

- P.S. TITOV et N.V. KOROVIN — Plating 46, 262 1909

- V.V. SYSOEVA — Zhur. Priklad. Khim. 32, 128-132 (1952)

- V.S. DANIEL-BEK et V.V. SYSOEVA — Priborostreme n° 6 17-18 (1959)

- V.V. SYSOEVA — Zhur. Priklad. Khim. 33, 147-153 (1960)

- I.W. WOLF et V.P. Mc CONNEL — Proc. Am. Electroplaler's soc. p. 215 218 (1956)

- I.W. WOLF, H.W. KATZ et A.E. BRAIN — Proc. Electronic Components Conf. p. 15-20 (1953)

- I.W. WOLF — J. Electrochem. Soc. 108, 959-964 (1961)

- A. BRENNER — Electrodeposition of alloys. vol. II p. 375

- RAMA CHAR — Electrochem. Metal. 1 (4) 435-40 1966

- O.L. WATTS — Trans. Amer. Electrochem. Soc., 29, 395-403 (1916)

- G.A. TSYGANOW, A.I. CHERNILOVSKAYA, A.I. IOSILEVICH — Rapport de la 4ème conf. sov. Electroch. Moscou 1956 p. 536-540

- A.I. CHERNILOWSKAYA et G.A. TSYGANOV — Usbek. Khim. Zhum, Akad. Nank. Uzbek. SSR N° 4, 25-32 (1958)

- W. COWLE, D.E. MANSFIELD, P. SPIRO, G.C. WOOD — U.S. Patent 2-802 779 (1957)

- E.R. SETTE et F. FOOTE — Tr. A.I.M.M.E. 120, 1936 p. 259

- E.A. OWEN et A.H. SULLY — Phil. Mag 31. 1941 p. 314